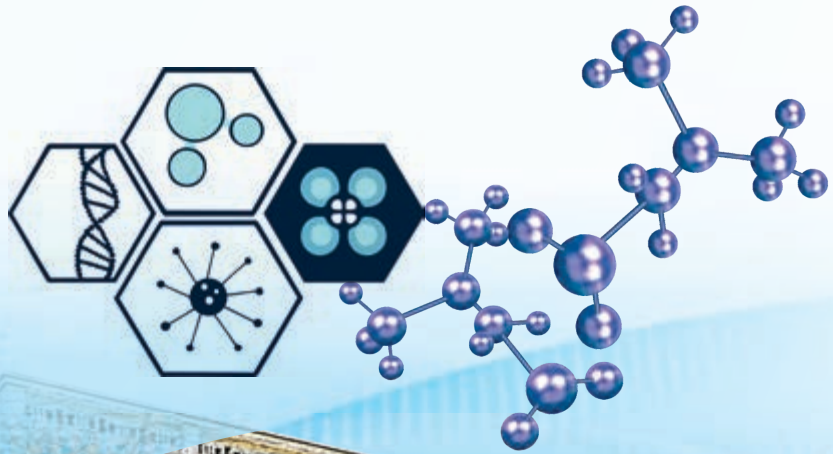
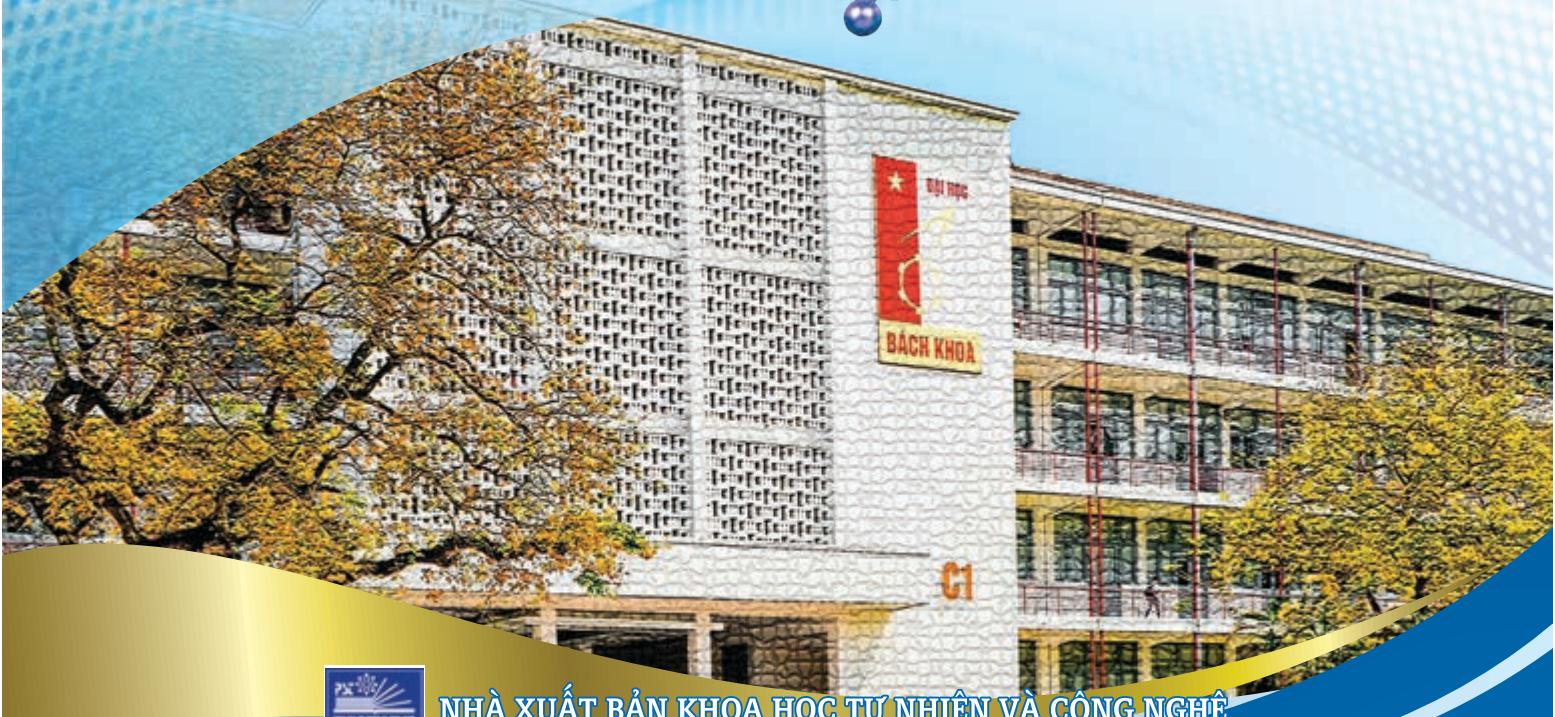
KỶ YẾU

HỘI NGHỊ HÓA HỌC TOÀN QUỐC LẦN THỨ 9

"HÓA HỌC VIỆT NAM VÌ SỰ PHÁT TRIỂN XANH, BỀN VỮNG"

HÀ NỘI - 2025





NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ
Nhà A16 - Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
Điện thoại: Phòng Phát hành: **024.22149040**;
Phòng Biên tập: **024.37917148**;
Phòng Quản lý Tổng hợp: **024.22149041**;
Fax: **024.37910147**; Email: **nxb@vap.ac.vn**; Website: **https://vap.ac.vn**

KỶ YẾU HỘI NGHỊ HÓA HỌC TOÀN QUỐC LẦN THỨ 9 "HÓA HỌC VIỆT NAM VÌ SỰ PHÁT TRIỂN XANH, BỀN VỮNG"

Hội Hóa học Việt Nam, Đại học Bách khoa Hà Nội

Chịu trách nhiệm xuất bản
Giám đốc, Tổng biên tập
PHẠM THỊ HIẾU

Biên tập:	**Lê Phi Loan**
	Nguyễn Văn Vĩnh
	Hà Thị Thu Trang
Trình bày kỹ thuật:	**Đỗ Hồng Ngân**
Trình bày bìa:	**Đỗ Hồng Ngân**

Liên kết xuất bản: *Hội Hóa học Việt Nam*
Địa chỉ: Số 2 Phạm Ngũ Lão, Phường Cửa Nam, Hà Nội

ISBN: 978-604-357-459-3

Số xác nhận đăng ký xuất bản: 4921-2025/CXBIPH/01-69/KHTNVCN.
Số quyết định xuất bản: 79/QĐ-KHTNCN, cấp ngày 26 tháng 11 năm 2025.
Nộp lưu chiểu quý IV năm 2025.

KỶ YẾU

HỘI NGHỊ HÓA HỌC TOÀN QUỐC LẦN THỨ 9

"HÓA HỌC VIỆT NAM VÌ SỰ PHÁT TRIỂN XANH, BỀN VỮNG"

HÀ NỘI - 2025

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ

LỜI MỞ ĐẦU

Hội nghị Hóa học toàn quốc lần thứ 9 (VCCS-9) năm 2025 là nơi gặp gỡ của các nhà khoa học, quản lý, doanh nhân, các chuyên gia và trí thức,… hoạt động trong các lĩnh vực nghiên cứu khoa học cơ bản, nghiên cứu ứng dụng, triển khai công nghệ, sản xuất - kinh doanh hóa chất và đào tạo nguồn lực chất lượng cao phục vụ phát triển Hóa học, Công nghệ Hóa học và các lĩnh vực có liên quan của đất nước trong những năm tới đây. Đây là các vấn đề quan trọng theo tinh thần Nghị quyết số 57-NQ/TW ngày 22/12/2024 của Bộ Chính trị nhằm thúc đẩy công cuộc đổi mới sáng tạo trong các lĩnh vực nghiên cứu Hóa học, triển khai khoa học - công nghệ (KHCN) Hóa học, ứng dụng công nghệ hiện đại và tiếp cận công nghệ tiên tiến thời kỳ 4.0. Ngoài ra, các lĩnh vực Hóa học, Công nghệ Hóa học có cơ hội đề xuất, giải quyết các bài toán lớn về khoa học, công nghệ, đổi mới sáng tạo và chuyển đổi số quốc gia. Trong bối cảnh như vậy, các nội dung chính của VCCS-9 năm 2025 sẽ bao gồm:

- Chiến lược phát triển ngành công nghiệp hóa chất đến năm 2030, cùng với các chương trình KHCN quốc gia về hóa dược, vật liệu, hóa dầu, môi trường và thực hiện Nghị quyết số 57-NQ/TW về đột phá phát triển khoa học, công nghệ, đổi mới sáng tạo và chuyển đổi số quốc gia.
- Các công trình nghiên cứu khoa học, triển khai công nghệ, ứng dụng công nghệ thuộc các lĩnh vực Hóa học, Công nghệ Hóa học và các lĩnh vực có liên quan trong bối cảnh phát triển công nghiệp 4.0, chuyển đổi số, kinh tế tuần hoàn, biến đổi khí hậu, hóa học xanh và công nghiệp không phát thải.
- Các sáng kiến cải tiến kỹ thuật, phương pháp nghiên cứu, các giải pháp khoa học tiên tiến, các phát minh, sáng chế và các thiết bị hiện đại đã và sẽ có khả năng áp dụng vào sản xuất, có khả năng chuyển giao tới các cơ sở sản xuất.
- Các vấn đề và giải pháp về đào tạo và phát triển nguồn nhân lực chất lượng cao phục vụ các lĩnh vực Hóa học, Công nghệ Hóa học của đất nước.
- Giới thiệu các sản phẩm mới có hàm lượng công nghệ cao.

Trong quá trình tiến hành Hội nghị, các báo cáo khoa học sẽ được trình bày tại 09 phân ban chính. Phân ban 1: Giảng dạy Hóa học; Phân ban 2: Hữu cơ - Hóa dược - Xúc tác hấp phụ - Hóa dầu; Phân ban 3: Vô cơ - Điện hóa - Tích trữ và Chuyển đổi năng lượng - Silicat; Phân ban 4: Phân bón - Thuốc Bảo vệ thực vật - Hóa chất nông nghiệp; Phân ban 5: Hợp chất tự nhiên - Hóa sinh - Hóa thực phẩm; Phân ban 6: Polyme - Hóa dệt - Vật liệu composite; Phân ban 7: Hóa học xanh - Hóa môi trường; Phân ban 8: Hóa lý - Hóa lý thuyết - Hóa tin; Phân ban 9: Hóa học ứng dụng phục vụ công nghiệp, nông nghiệp và cuộc sống (Quản lý hóa chất, Trách nhiệm xã hội tự nguyện của các doanh nghiệp hóa chất (Responsible Care), Kinh tế tuần hoàn, Đổi mới sáng tạo và Ứng phó sự cố hóa chất.

Thay mặt Hội Hóa học Việt Nam, tôi xin nhiệt liệt chào mừng các đại biểu đến tham dự và gửi báo cáo tới Hội nghị. Nhân dịp này, tôi xin trân trọng cảm ơn Đại học Bách khoa Hà Nội đã đăng cai, phối hợp và hỗ trợ Hội Hóa học Việt Nam

tổ chức sự kiện quan trọng này. Các cơ quan, đơn vị, doanh nghiệp, công ty dưới đây: Tập đoàn Hóa chất Việt Nam (VINACHEM), Công ty TNHH Quốc tế UNILEVER Việt Nam, Tập đoàn Công nghiệp - Năng lượng quốc gia Việt Nam (PETROVIETNAM), Công ty Cổ phần - Tổng Công ty Phân bón Dầu khí Cà Mau (PVCFC), CTCP Tập đoàn Hóa chất Đức Giang, Tổng công ty Phân bón và Hóa chất dầu khí (Đạm Phú Mỹ), Công ty CP Supe Phốt phát và Hóa chất Lâm Thao, Công ty CP DAP - VINACHEM, Công ty CP Phân bón miền Nam, Công ty CP Hóa chất Cơ bản miền Nam, Công ty CP Hóa chất Việt Trì và nhiều cơ quan, đơn vị, doanh nghiệp, công ty khác đã nhiệt tình ủng hộ, tài trợ, đóng góp vào thành công của Hội nghị Hóa học toàn quốc lần thứ 9 năm 2025.

Trân trọng!

Hà Nội, ngày 29 tháng 11 năm 2025

Thay mặt Ban Tổ chức
Chủ tịch Hội Hóa học Việt Nam

TS. Đỗ Duy Phi

BAN TỔ CHỨC HỘI NGHỊ

1	TS. Đỗ Duy Phi, Chủ tịch Hội Hóa học Việt Nam	Trưởng ban
2	GS.TS. Thái Hoàng, Phó Chủ tịch Hội Hóa học Việt Nam, Chủ tịch Hội Hóa học Hà Nội	Phó Trưởng ban Thường trực
3	PGS.TS. Huỳnh Đăng Chính, Phó Giám đốc Đại học Bách khoa Hà Nội	Phó Trưởng ban
4	GS.TS. Nguyễn Văn Tuyến, Phó Chủ tịch Hội Hóa học Việt Nam, Chủ tịch Hội Hóa học hữu cơ	Phó Trưởng ban
5	PGS.TS. Ngô Đại Quang, Phó Chủ tịch Hội Hóa học Việt Nam	Phó Trưởng ban
6	TS. Chử Văn Nguyên, Tổng thư ký, Chánh Văn phòng Hội Hóa học Việt Nam	Phó Trưởng ban
7	TS. Lê Xuân Huyên, Phó Chủ tịch Hội Hóa học Việt Nam, Phó Tổng Giám đốc Tập đoàn Công nghiệp - Năng lượng Quốc gia Việt Nam	Phó Trưởng ban
8	TS. Lê Hoàng, Phó Tổng Giám đốc Tập đoàn Công nghiệp Hóa chất Việt Nam	Phó Trưởng ban
9	GS.TS. Nguyễn Văn Nội, Phó Chủ tịch Hội Hóa học Việt Nam	Phó Trưởng ban
10	GS.TS. Trần Lê Quan, Chủ tịch Hội Hóa học Thành phố Hồ Chí Minh	Phó Trưởng ban
11	PGS.TS. Đặng Chí Hiền, Tổng Thư ký Hội Hóa học Thành phố Hồ Chí Minh	Phó Trưởng ban
12	GS.TS. Đào Hùng Cường, Phó Chủ tịch Hội Hóa học Việt Nam, Chủ tịch Hội Hóa học Đà Nẵng	Phó Trưởng ban
13	Ông Phùng Mạnh Ngọc, Cục trưởng Cục Hóa chất, Bộ Công Thương	Ủy viên
14	PGS.TS. Trần Trung Ninh, Chủ tịch Hội Giảng dạy Hóa học	Ủy viên
15	GS.TSKH. Nguyễn Trọng Uyển, Chủ tịch Hội Hóa học Vô cơ – Đất hiếm	Ủy viên
16	PGS.TS. Nguyễn Duy Kết, Chủ tịch Hội Điện hóa	Ủy viên
17	GS.TS. Bùi Chương, Chủ tịch Hội Hóa polyme	Ủy viên
18	GS.TSKH. Trần Văn Sung, Nguyên Chủ tịch Hội Hóa học hữu cơ	Ủy viên

19	GS.TS. Trần Đại Lâm, Viện trưởng Viện Khoa học vật liệu, Tổng Biên tập Tạp chí Hóa học	Ủy viên
20	GS.TS. Ngô Quốc Anh, Viện trưởng Viện Hóa học	Ủy viên
21	GS.TS. Nguyễn Hải Nam, Chủ tịch Hội Hóa dược	Ủy viên
22	GS.TS. Tạ Ngọc Đôn, Chủ tịch Hội xúc tác - Hấp phụ	Ủy viên
23	GS.TS. Phạm Văn Thiêm, Chủ tịch Hội Khoa học Các sản phẩm thiên nhiên Việt Nam	Ủy viên
24	GS.TS. Phạm Quốc Long, Phó Tổng Biên tập Tạp chí Khoa học và Công nghệ	Ủy viên
25	GS.TS. Đinh Thị Mai Thanh, Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội	Ủy viên
26	GS.TS. Võ Viễn, Chủ tịch Hội Hóa học Bình Định	Ủy viên
27	TS. Nguyễn Hữu Toàn Phan, Chủ tịch Hội Hóa học Đà Lạt	Ủy viên
28	GS.TS. Lê Thanh Sơn, Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội	Ủy viên
29	PGS.TS. Chu Kỳ Sơn, Hiệu trưởng Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội	Ủy viên
30	GS.TS. Dương Tuấn Quang, Chủ tịch Hội đồng Trường, Trường Đại học Sư phạm Huế	Ủy viên
31	GS.TS. Vũ Thị Thu Hà, Phó Viện trưởng, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam	Ủy viên
32	GS.TS. Nguyễn Thị Thanh Mai, Phó Giám đốc Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh	Ủy viên
33	TS. Phùng Hà, Chủ tịch Hiệp hội Phân bón Việt Nam	Ủy viên
34	Ông Nguyễn Văn Sơn, Chủ tịch Hội sản xuất và Kinh doanh Thuốc Bảo vệ thực vật Việt Nam	Ủy viên
35	TS. Ngô Mạnh Hoài, Phó Chủ tịch Hội đồng trách nhiệm xã hội tự nguyện các Doanh nghiệp Hóa chất Việt Nam	Ủy viên
36	TS. Nguyễn Hoài Sơn, Ủy viên Thường vụ Hội Hóa học Việt Nam	Ủy viên
37	GS.TS. Nguyễn Việt Bắc, Phó Chủ tịch Hội Hóa học Việt Nam	Ủy viên
38	TS. Lưu Trung Mạnh, Chủ tịch Tập đoàn Econik	Ủy viên
39	PGS.TS. La Thế Vinh, Phó Hiệu trưởng Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội	Ủy viên

40	PGS.TS. Nguyễn Minh Ngọc, Trưởng khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội	Ủy viên
41	GS.TS. Đặng Ngọc Quang, Trưởng Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội	Ủy viên
42	GS.TS. Phan Đình Tuấn, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh	Ủy viên
43	GS.TS. Trần Đình Thắng, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh	Ủy viên
44	PGS.TS. Phạm Cẩm Nam, Đại học Đà Nẵng	Ủy viên
45	TS. Nguyễn Anh, Ủy viên Ban Thường vụ Hội Hóa học Việt Nam	Ủy viên
46	PGS.TS. Vũ Đình Tiến, Phó Trưởng ban – Ban Khoa học Công nghệ, Đại học Bách khoa Hà Nội	Ủy viên
47	PGS.TS. Tôn Nữ Liên Hương, Trường Khoa học Tự nhiên, Đại học Cần Thơ	Ủy viên
48	PGS.TS. Đào Văn Dương, Phó Hiệu trưởng, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa	Ủy viên
49	ThS. Nguyễn Hữu Đức, Ủy viên BCH Hội Hóa học Việt Nam, Phó Tổng Biên tập Tạp chí Hóa học & Ứng dụng	Ủy viên
50	ThS. Nguyễn Văn Chính, Giám đốc Trung tâm Thông tin KHKT Hóa chất, Tập đoàn Công nghiệp Hóa chất Việt Nam	Ủy viên

CÁC PHÂN BAN CỦA HỘI NGHỊ

1. Hội nghị toàn thể
2. Phân ban 1: Giảng dạy Hóa học

   Đồng Trưởng PB: PGS.TS. Trần Trung Ninh, GS.TS. Đặng Ngọc Quang Thư ký: PGS.TS. Vũ Quốc Trung.
3. Phân ban 2: Hữu cơ - Hóa dược - Xúc tác hấp phụ - Hóa dầu

   Đồng Trưởng PB: GS.TS. Nguyễn Văn Tuyến, GS.TS. Tạ Ngọc Đôn

   Thư ký: PGS.TS. Nguyễn Hồng Liên.
4. Phân ban 3: Vô cơ - Điện hóa – Tích trữ và Chuyển đổi năng lượng – Silicat

   Đồng Trưởng PB: GS.TS. Mai Thanh Tùng, GS.TSKH. Nguyễn Trọng Uyển, GS.TS. Trần Đại Lâm

   Thư ký: PGS.TS. Đào Ngọc Nhiệm.
5. Phân ban 4: Phân bón - Thuốc Bảo vệ thực vật - Hóa chất nông nghiệp

   Đồng Trưởng PB: TS. Phùng Hà, PGS.TS. La Thế Vinh, PGS.TS. Nguyễn Văn Viên

   Thư ký: TS. Nguyễn Văn Vấn.
6. Phân ban 5: Hợp chất tự nhiên - Hóa sinh - Hóa thực phẩm

   Đồng Trưởng PB: GS.TS. Phạm Quốc Long, PGS.TS. Chu Kỳ Sơn

   Thư ký: PGS.TS. Nguyễn Thị Minh Tú.
7. Phân ban 6: Polyme - Hóa dệt - Vật liệu composite

   Đồng Trưởng PB: GS.TS. Bùi Chương, GS.TS. Thái Hoàng

   Thư ký: PGS.TS. Ngô Trịnh Tùng.
8. Phân ban 7: Hóa học xanh - Hóa môi trường

   Đồng Trưởng PB: GS.TS. Huỳnh Trung Hải, GS.TS. Phan Đình Tuấn

   Thư ký: PGS.TS. Hoàng Mai Hà.
9. Phân ban 8: Hóa lý - Hóa lý thuyết - Hóa tin

   Đồng Trưởng PB: GS.TS. Võ Viễn, PGS.TS. Nguyễn Xuân Hoàn, GS.TS. Dương Tuấn Quang

   Thư ký: PGS.TS. Nguyễn Thu Hà.
10. Phân ban 9: Hóa học ứng dụng phục vụ công nghiệp, nông nghiệp và cuộc sống (Quản lý hóa chất, Trách nhiệm xã hội tự nguyện của các doanh nghiệp hóa chất (Responsible Care), Kinh tế tuần hoàn, Đổi mới sáng tạo, Ứng phó sự cố hóa chất)
    Đồng Trưởng PB: PGS.TS. Ngô Đại Quang, TS. Ngô Mạnh Hoài, TS. Chử Văn Nguyên
    Thư ký: TS. Trương Thị Tố Chinh.

BAN THƯ KÝ HỘI NGHỊ

1. PGS.TS. Lê Đăng Quang, Ủy viên Ban chấp hành Hội Hóa học Việt Nam, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

   Số điện thoại: 0913001862; Email: ledangquang2011@gmail.com/ ldquang@ims.vast.vn
2. PGS.TS. Phạm Cẩm Nam, Ủy viên Ban thường vụ Hội Hóa học Việt Nam Đại học Đà Nẵng; Số điện thoại: 0987873154; Email: pcnam@dut.udn.vn
3. Ông Võ Khắc Đế, Chánh Văn phòng, Hội Hóa học Thành phố Hồ Chí Minh; Số điện thoại: 0913703513; Email: vokhacde@gmail.com
4. Bà Vũ Quế Hương, Văn phòng Hội Hóa học Việt Nam

   Số điện thoại: 024. 39332620; Email: csvhoihoa@gmail.com
5. Bà Lê Thị Thiên Hương, Thư ký tòa soạn, Tạp chí Khoa học và Công nghệ

   Số điện thoại: 0915531452; Email: lethienhuong27@gmail.com
6. Thư ký là thành viên đơn vị đăng cai địa điểm tổ chức.

MỤC LỤC

BÁO CÁO TOÀN VĂN

FROM THEORY TO PRACTICE: A FRAMEWORK FOR HIGH SCHOOL SCIENTIFIC RESEARCH COMPETENCE 1

Thi Thuan An Dang, Ngoc Son Pham, Mau Duc Nguyen, Thi Ngoc Suong Ngo

KHẢO SÁT VIỆC SỬ DỤNG DEEPSEEK AI TRONG HỌC TẬP MÔN HÓA HỌC Ở TRƯỜNG PHỔ THÔNG 12

Trang Quang Vinh, Lê Hoàng Nam, Trần Phước Thịnh, Nguyễn Thái Mạnh Phương

ỨNG DỤNG TRÍ TUỆ NHÂN TẠO XÂY DỰNG HỌC LIỆU ĐIỆN TỬ TRONG DẠY HỌC CHỦ ĐỀ "CẤU TẠO NGUYÊN TỬ" - HÓA HỌC 10 NHẰM NÂNG CAO HỨNG THÚ HỌC TẬP CHO HỌC SINH 20

Chu Văn Tiềm, Đào Thị Việt Anh, Nguyễn Thị Như Ngọc

ỨNG DỤNG TRÍ TUỆ NHÂN TẠO TRONG QUẢN LÝ HÓA CHẤT TẠI PHÒNG THỰC HÀNH: MÔ HÌNH TẠI TRƯỜNG CAO ĐẲNG Y TẾ HÀ NỘI 31

Nguyễn Thị Nga, Nguyễn Thị Huyền Hương

PHÁT TRIỂN NĂNG LỰC VẬN DỤNG KIẾN THỨC, KĨ NĂNG ĐÃ HỌC THÔNG QUA DẠY HỌC STEAM DỰ ÁN "BÓNG GIEO MẦM XANH" CHỦ ĐỀ "CHẤT VÀ SỰ BIẾN ĐỔI CỦA CHẤT" MÔN KHOA HỌC TỰ NHIÊN LỚP 8 38

Võ Văn Duyên Em, Nguyễn Thị Kim Ánh, Thái Hoài Minh, Nguyễn Quý Bảo

VẬN DỤNG TƯ DUY HỆ THỐNG TRONG DẠY HỌC MÔN KHOA HỌC TỰ NHIÊN HƯỚNG TỚI PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG: NGHIÊN CỨU TRƯỜNG HỢP CHỦ ĐỀ "KHAI THÁC TÀI NGUYÊN TỪ VỎ TRÁI ĐẤT" 47

Thái Hoài Minh, Kiều Phương Hảo, Phan Nguyễn Minh Thư

ẢNH HƯỞNG CỦA THAM GIA HOẠT ĐỘNG NGOẠI KHÓA ĐẾN HỨNG THÚ NGHỀ NGHIỆP STEM CỦA HỌC SINH THPT HÀ NỘI 57

Vũ Phương Liên, Nguyễn Thị Thùy Chi, Nguyễn Thị Phương Vy, Lý Thanh Loan

ỨNG DỤNG PHẦN MỀM MoLAR VÀO DẠY HỌC CHỦ ĐỀ "HYDROCARBON' - HÓA HỌC 11 NHẰM PHÁT TRIỂN NĂNG LỰC NHẬN THỨC HÓA HỌC CHO HỌC SINH 62

Vũ Thị Thu Hoài, Nguyễn Việt Anh, Ngô Ngọc Minh, Nguyễn Thị Phương Thảo, Phạm Thanh Hải, Nguyễn Thị Yến Nhi, Trần Tuấn Dương

PHÁT TRIỂN NĂNG LỰC VẬN DỤNG KIẾN THỨC, KỸ NĂNG CHO HỌC SINH THÔNG QUA HỆ THỐNG BÀI TẬP CHỦ ĐỀ NGUYÊN TỐ NHÓM HALOGEN - HÓA HỌC 10 70

Cao Cự Giác, Phạm Thị Hằng

GIÁO DỤC STEM TRONG THỜI ĐẠI IoT: TIẾP CẬN QUY TRÌNH 6E TRONG DẠY HỌC CHỦ ĐỀ "ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ IoT TRONG MÔ HÌNH TƯỚI CÂY TỰ ĐỘNG" 81

Nguyễn Thị Hằng, Cao Cự Giác

TRIỂN KHAI PHẦN MỀM SaRLAB VÀ ĐÁNH GIÁ THEO MÔ HÌNH TAM MỞ RỘNG TRONG CHUYỂN ĐỔI SỐ QUẢN LÝ PHÒNG THÍ NGHIỆM HOÁ HỌC 93

Đào Hùng Cường, Ngô Gia Nguyên, Lương Nguyễn Khôi Nguyên, Trần Nguyên Khang, Đinh Quang Cảnh

ENHANCING DIGITAL COMPETENCE THROUGH ICT INTEGRATION IN PRE-SERVICE NATURAL SCIENCE TEACHER EDUCATION 99

Vo Thi Bich Huyen, Tran Trung Ninh, Nguyen Mau Duc

ĐIỀU CHẾ BỘT MÀU TỪ BẮP CẢI TÍM (*Brassica oleracea* var. capitata f. rubra (L.) Thell.) 109

Phạm Thị Kim Phượng, Lê Minh Tuấn Khoa, Lê Quang Được, Thái Minh Tú, Đỗ Ngọc Lan Vy, Nguyễn Thị Ngọc Anh, Nguyễn Hữu Tâm, Lê Thị Bạch

PHYTOCHEMICAL CONSTITUENTS AND ANTIFUNGAL PROPERTIES OF ELEUTHERINE BULBOSA BULB EXTRACTS..... 114

Le Thi Bach, Pham Quoc Nhien

THIẾT KẾ DẪN CHẤT MATRINE MỚI ỨC CHẾ DÒNG TẾ BÀO UNG THƯ QUA CƠ CHẾ EGFR BẰNG PHƯƠNG PHÁP *IN SILICO* TỪ THẢO DƯỢC….....120

Phạm Ngọc Khánh Phương, Nguyễn Lê Hoàng Sơn, Vũ Lê Hà, Trần Thị Vân Anh, Nguyễn Thị Ngọc Phượng, Phạm Văn Tất

SnS_2@MXENES WITH A LOW-TEMPERATURE APPROACH - A PROMISING ANODE FOR SODIUM-ION BATTERIES……. 131

Ha Tran Huu, Vien Vo, Van Man Tran, Phi Hung Nguyen

Zn(II) COMPLEXES BEARING π-EXTENDED QUINOLINE-DERIVED LIGANDS: STRUCTURAL INFLUENCE ON PHOTOPHYSICAL PROPERTIES….....137

Hoang Tuan Duong, Le Minh Hieu, Nguyen Hien, Tran Ngoc Dung, Pham Van Thong, Nguyen Hoang Ninh, Nguyen Hoang Giang, Nguyen Thi Bang Linh, Nguyen Duc Anh, Luc Van Meervelt, Le Thi Hong Hai

TỔNG HỢP, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG DÃY PHỨC CHẤT BORON HAI NHÂN VỚI PHỐI TỬ BASE SCHIFF ĐA CÀNG CHỨA *p*-PHENYLENEDIAMINE…. 143

Ninh Thị Minh Giang, Trần Nhật Linh, Trần Ngọc Dũng, Phạm Văn Thống, Lê Phương Thảo, Luc Van Meervelt, Nguyễn Thị Minh Huệ, Lê Thị Hồng Hải

TỔNG HỢP, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA DÃY PHỨC CHẤT Zn(II) VỚI PHỐI TỬ BASE SCHIFF ĐA CÀNG CHỨA PHENYLENDIAMINE….....149

Ninh Thị Minh Giang, Trịnh Hồng Dương, Phạm Văn Thống, Ngô Tuấn Cường, Trần Ngọc Dũng, Luc Van Meervelt, Phạm Thanh Chung, Lê Thị Hồng Hải

STUDY ON CHARACTERISTICS AND PROPERTIES OF LIGHT RARE EARTH CONCENTRATES IN VIET NAM……..... …155

Nguyen Quang Bac, Dao Ngoc Nhiem, Dao Van Bach, Nguyen Duc Hai, Nguyen Trung Kien

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO ZnO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL, ỨNG DỤNG ĐỂ XỬ LÝ METHYLENE BLUE VÀ Cr(VI) TRONG DUNG DỊCH NƯỚC……. 162

Võ Văn Tân, Phan Thị Thu Trang

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CÁC ĐẶC TÍNH HÓA LÍ CỦA VẬT LIỆU NANO PEROVSKITE HOLMIUM PHA TẠP ZiNC …… ..... ……170

Nguyễn Anh Tiến, Cù Trần Duy Hậu, Châu Hồng Diễm, Nguyễn Tuấn Lợi

XÁC ĐỊNH MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG TRONG ĐẤT TRỒNG CÂY HƯƠNG NHU TÍA BẰNG PHƯƠNG PHÁP F – AAS…… ..... …..179

Đinh Thị Huyền Trang, Phan Thị Hồng Tuyết, Nguyễn Hoa Du, Lê Thế Tâm, Đậu Đăng Thiện, Đinh Thị Trường Giang, Hoàng Văn Trung, Nguyễn Thị Bích Thuận, Trương Thị Bình Giang

CHEMICAL COMPOSITION ESSENTIAL OIL OF THE RHIZOME OF *ALPINIA GALANGA* WILLD. GROWN IN KHANH HOA…… ..... …….187

Bui Van Nguyen, Hoang Van Trung, Tran Thi Thanh Nga, Vo Thi Kim Hau, Vu Thi Hien, Nguyen Huy Hung

XÂY DỰNG PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI MỘT SỐ CHẤT CẤM TRONG THỰC PHẨM BẢO VỆ SỨC KHỎE HỖ TRỢ GIẢM CÂN BẰNG CE-C^4D 192

Nguyễn Khánh Hùng, Nguyễn Huy Việt, Vũ Thị Trang, Cao Công Khánh, Nguyễn Thị Oanh, Chu Thị Hoàng Nhẫn, Nguyễn Thị Thảo Nguyên, Vũ Hoàng Liên Hương, Hoàng Quốc Anh, Nguyễn Thị Ánh Hường, Lê Thị Hồng Hảo

INVESTIGATION OF THE SYNTHESIS OF CASHEW NUTSHELL LIQUID-MODIFIED POLYSTYRENE FOR ANTIBACTERIAL PLASTIC APPLICATIONS…… ..... ……..200

Nguyen Bui Anh Duy, Nguyen Thanh Huy, Tran Nhu Y, Huynh Tram Gia Phu, Phan Quoc Phu

CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE SEEDS OF *Amomumlongiligulare*..... 208

Nguyen Huu Toan Phan, Pham Van Huyen, Tran Thi Ngoc Hanh, Nguyen Huu Huong Duyen, Nguyen Thi Dieu Thuan, Nguyen Hoai Nam, Nguyen Xuan Cuong, Nguyen Thi Thu Hien

ẢNH HƯỞNG CỦA CHẾ PHẨM ENZYME PECTINASE ĐẾN HIỆU SUẤT THU HỒI DỊCH QUẢ DỨA…… ..... …….215

Nguyễn Văn Lợi, Trần Văn Quy, Bùi Phương Thảo

VALIDATION AND APPLICATION OF UV-VIS METHOD FOR CYANIDE QUANTIFICATION IN BAMBOO SHOOTS AND CASSAVA…… 222

Pham Quoc Nhien, Tran Yen Nhi, Nguyen Thi Kieu My, Phan Chi Thanh, Vu Thi Hai Yen, Vo Tan Phat

TIỀN XỬ LÝ NGUYÊN LIỆU BẰNG SÓNG SIÊU ÂM VÀ SỰ HÌNH THÀNH SẢN PHẨM PHỤ TRONG QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT ETHANOL KHÔNG GIA NHIỆT Ở NỒNG ĐỘ CHẤT KHÔ CAO TỪ BỘT GẠO…… ..... …….232

Tiền Tiến Nam, Nguyễn Chính Nghĩa, Nguyễn Tiến Cường, Phạm Tuấn Anh, Phạm Ngọc Hưng, Chu Kỳ Sơn

PHÂN LẬP MỘT SỐ HỢP CHẤT TỪ LÁ CÂY CHÂN CHIM KHÔNG CUỐNG QUẢ.....241

Trần Thị Thảo Vy, Nguyễn Tấn Phát

NGHIÊN CỨU BÀO CHẾ CAO CHIẾT TỪ CÂY ĐỎ NGỌN *Cratoxylum prunifolium* KURTZ THÀNH DẠNG NHŨ TƯƠNG ĐẬM ĐẶC ỨC CHẾ NẤM BỆNH HẠI CÂY TRỒNG …… ..... ……248

Vũ Mạnh Tân, Nguyễn Thị Thanh Thảo, Nguyễn Thị Phương Nhung, Vũ Đình Hoàng, Phí Huy Bách, Đặng Thị Hồng, Lê Đăng Quang, Phí Văn Toàn, Vũ Tiến Dũng

NGHIÊN CỨU TIỀM NĂNG TÁI SỬ DỤNG BỘT ĐÁ THẢI VÀ BỘT TRẤU THÀNH VẬT LIỆU COMPOSITE XANH THEO TIÊU CHÍ ESG…… ..... …..256

Ngô Thị Phương Anh, Vũ Quỳnh Anh, Nguyễn Văn Quyết, Phạm Anh Tuấn

NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG, TÍNH CHẤT CỦA HẠT NANO CALCIUM SILICATE MANG 8-HYDROXYQUINOLINE…… ..... ……..263

Đào Phi Hùng, Vũ Đình Hiếu, Nguyễn Thúy Chinh, Thái Hoàng

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG SILANE BIẾN TÍNH ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA HẠT NANOSILICA VÀ HIỆU QUẢ GIA CƯỜNG CỦA NANOSILICA ĐỐI VỚI NHỰA HDPE……..... …270

Nguyễn Thị Minh Phương, Dương Ngô Vụ, Phạm Thanh Sơn, Hoàng Tuấn Hưng, Phạm Thu Trang, Nguyễn Quang Huy, Nguyễn Văn Khôi, Lê Văn Đức, Nguyễn Minh Anh

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA TỈ LỆ CÁC LỚP THÀNH PHẦN CỦA BAO BÌ ĐA LỚP KÍN KHÍ PE/EVA/PA ĐẾN HIỆU QUẢ BẢO QUẢN THỊT LỢN TƯƠI..... 280

Đào Thị Phương Hồng, Nguyễn Thu Hương, Nguyễn Thị Liên Phương, Lưu Thị Xuyến, Ngọ Thị Hằng, Nguyễn Thị Hoài Phương, Nguyễn Thị Kim, Nguyễn Văn Khôi, Nguyễn Quang Huy, Phạm Thu Trang

ẢNH HƯỞNG CỦA PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ PHOSPHOGYPSUM ĐẾN TÍNH CHẤT CƠ HỌC CỦA EPOXY EPIKOTE 828……..... ……288

Đặng Hữu Trung, Nguyễn Thế Hữu, Nguyễn Tuấn Anh, Lê Văn Long, Đoàn Thị Yến Oanh

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG GIẢI PHÓNG LOVASTATIN TỪ MÀNG TỔ HỢP CARRAGEENAN/POLYANILINE……..... …294

Huỳnh Xuân Mai, Bùi Thanh Nga, Vũ Quốc Mạnh, Nguyễn Đăng Đạt, Vũ Thị Hương, Vũ Quốc Trung

TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT ĐẶC TRƯNG CỦA HYDROGEL CHITOSAN/POLY(ACRYLIC ACID) KHÂU MẠCH BẰNG GLUTARALDEHYDE 302

Trần Thị Ý Nhi, Trịnh Đức Công, Nguyễn Thị Thức, Trần Thị Thạnh Hợp, Đặng Thị Mai, Trần Thị Nữ, Phạm Tùng Sơn, Ngô Trịnh Tùng

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CƠ LÝ VÀ KHẢ NĂNG BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN KIM LOẠI CỦA LỚP PHỦ TRÊN CƠ SỞ NHỰA EPOXY VÀ TANNIN MIMOSA ACYL HÓA …… ..... ……..309

Đỗ Trúc Vy, Nguyễn Tuấn Anh, Nguyễn Thiên Vương, Lê Thị Mát, Vũ Xuân Minh, Lê Văn Huân, Nguyễn Thế Hữu

ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ HOÀ TÁCH THUỶ LUYỆN CHÂN KHÔNG KHÉP KÍN ĐỂ THU HỒI KIM LOẠI QUÝ VÀ XỬ LÝ KHÍ THẢI AXIT… ..... …….316

Nguyễn Đức Lương, Huỳnh Kim Hổ, Huỳnh Thuận Hiếu, Nguyễn Như Ý

MONITORING CARBON (^{14}C) IN GROUNDWATER FOR SUSTAINABLE RESOURCE MANAGEMENT USING LIQUID SCINTILLATION COUNTING……..... .325

Sy Minh Tuan Hoang

QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY RHODAMINE B SỬ DỤNG TIO_2 TẨM AG/W 331

Phạm Tuấn Anh, Nguyễn Thị Thúy, Đặng Viết Quang

ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ OCTOCLA TRONG TÁI CHẾ XỈ NHÔM THEO HƯỚNG HÓA HỌC XANH 338

Nguyễn Đức Lương, Huỳnh Kim Hổ, Huỳnh Thuận Hiếu, Nguyễn Như Ý

HOẠT TÍNH KHÁNG KHUẨN TRÊN *Bacillus subtilis* VÀ *Staphylococcus aureus CỦA* CÁC SỢI NANO SILICA TỔNG HỢP TỪ VỎ TRẤU ..... .349

Nguyễn Giang Nam, Nguyễn Thanh Bình, Đinh Thị Hà, Lê Nhật Quyền Minh, Nguyễn Mậu Thành

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF RHODAMINE B UNDER SIMULATED SUNLIGHT USING WO_3/ACTIVATED CARBON COMPOSITE …… 361

Truong Ngoc Tuan, Nguyen Cong Tu, Cao Phuong Anh, Nguyen Thi Thu Hang, La Duc Duong, Nguyen Thi Hoai Phuong

TỔNG HỢP XANH AgNPs SỬ DỤNG DỊCH CHIẾT NƯỚC CỎ CHÂN VỊT VÀ ỨNG DỤNG Y SINH…… 371

Trương Thị Thảo, Nguyễn Thị Thư, Triệu Ngọc Mai, Lưu Thảo My, Nguyễn Thương Tuấn

GREEN SYNTHESIS OF CeO2 USING *Diplazium esculentum* EXTRACT ON g-C_3N_4 FOR METHYLENE BLUE PHOTODEGRADATION..... 378

Nguyen Thuy Diem Thao, Phan Quang Huy Hoang, Dang Thanh Cong Minh, Tran Dang Khoa, Nguyen Ngoc Nghia, Mai Thanh Phong, Doan Thi Yen Oanh, Duong Tuan Quang, Nguyen Huu Hieu

COMPARATIVE ANALYSIS OF MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF GRAPHENE-REINFORCED NANOCOMPOSITES …..... ……..386

Bui Hung Thang, Phan Ngoc Minh, Le Xuan Huy, To Anh Duc GREEN SYNTHESIS OF AMORPHOUS COBALT SELENIDE USING *Hedyotis diffusa* WILLD. LEAF EXTRACT INTEGRATED WITH GRAPHITIC CARBON NITRIDE FOR PHOTOCATALYTIC HYDROGEN PEROXIDE PRODUCTION ..... .392

Phan Quang Huy Hoang, Nguyen Thuy Diem Thao, Tran Nguyen Cam Nhung, Dang Thanh Cong Minh, Tran Dang Khoa, Nguyen Ngoc Nghia, Mai Thanh Phong, Doan Thi Yen Oanh, Duong Tan Quang, Nguyen Huu Hieu

INFLUENCE OF OPERATING CONDITIONS ON POLYMORPHIC CRYSTALLIZATION OF AMINO ACID L-GLUTAMIC ACID ..... .400

Khuu Chau Quang, Nguyen Anh Tuan, Trinh Thi Thanh Huyen, Luu Cam Loc, Nguyen Cuu Khoa, Dang Chi Hien

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG TÁCH Co^{2+} VÀ Ni^{2+} SỬ DỤNG ALKYL SALICYLALDOXIME ĐIỀU CHẾ TỪ DẦU VỎ HẠT ĐIỀU… ..... ……..410

Tô Xuân Thắng, Trần Thị Hương, Nguyễn Hồng Nhung, Phạm Duy Khánh, Công Hồng Hạnh, Đặng Việt Hưng, Hoàng Anh Sơn

NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC - TÍNH CHẤT VÀ CHẾ TẠO CAO SU MẶT LỐP SỬ DỤNG CHẤT ĐỘN LAI NANO SILICA- GRAPHENE OXIDE ..... ….416

Đặng Việt Hưng, Nguyễn Thị Gấm, Ngô Đại Quang, Bùi Chương, Nguyễn Quang Hào

NGHIÊN CỨU TÁCH PECTIN TỪ VỎ SẦU RIÊNG BẰNG QUY TRÌNH XANH VÀ ỨNG DỤNG LÀM CHẤT TẠO ĐẶC… ..... ……427

Nguyễn Xuân Tân, Nguyễn Thị Xuân Anh, Nguyễn Duy Tùng Dương, Trương Thị Mỹ Duyên, Phan Thị Tuyết Mai

PLENARY VÀ THÔNG TIN KHOA HỌC

BÁO CÁO TOÀN VĂN

DOI: 10.15625/vap.2025.0123

From theory to practice: a framework for High school scientific research competence

Thi Thuan An Dang[1,*], Ngoc Son Pham[2], Mau Duc Nguyen[3], Thi Ngoc Suong Ngo[4]

[1]*University of Education, Hue University, Viet Nam*

[2]*Hanoi Metropolitan University, Viet Nam*

[3]*Hanoi National University of Education, Viet Nam*

[4]*Hoa Hoi High School, Ho Chi Minh City, Viet Nam*

[*]Emails: *dtthuanan@hueuni.edu.vn*

Abstract. Although scientific research activities among high school students in Vietnam are increasingly encouraged, a significant gap persists between academic, school-based projects and the problem-solving competency requirements of practical production. This lack of connection limits the potential application of projects and students' career orientation capabilities. This study aims to develop and validate a comprehensive Scientific Research Competency Framework, specifically designed to connect the research activities of high school students with the contexts and demands of practical production. An exploratory sequential mixed-methods research design was employed. The initial qualitative phase involved a literature review and 18 in-depth interviews with education experts, business professionals, and teachers to build a draft competency framework.

The subsequent quantitative phase used a two-round Delphi technique with 35 experts to validate and achieve consensus on the framework's content. The result of the study is a validated competency framework, comprising 5 main competency domains and 18 specific component competencies. These competency domains cover the entire process of a practice-oriented project, from (1) Identifying and Contextualizing Problems, (2) Designing and Planning Solutions, (3) Implementing and Prototyping, (4) Analyzing, Evaluating, and Optimizing, to (5) Communicating and Transferring Results. The validation results showed a very high level of consensus among experts on the importance and appropriateness of all components in the framework (Mean $\geq$ 4.63; SD $\leq$ 0.55). The proposed competency framework provides a useful theoretical and practical tool for policymakers, educational administrators, teachers, and students. It not only helps guide the design and evaluation of application-oriented scientific research projects but also contributes to strengthening the link between schools and businesses, thereby improving the quality of science education and better meeting socioeconomic development needs.

Keywords: Competency Framework, scientific research competency, high school education, practice-oriented learning, STEM education, practical production.

1. INTRODUCTION

In the context of the Fourth Industrial Revolution, equipping the young generation with 21st-century competencies - especially critical thinking, complex problem-solving, and creativity - has become an urgent requirement for global education systems [1]. Scientific research competency is no longer an activity reserved for scientists or university students but has become an effective learning method for high school students to comprehensively develop these skills. Advanced educational models such as STEM (Science, Technology, Engineering, and Mathematics) and Project-Based Learning both emphasize the importance of allowing students to actively engage in inquiry and knowledge discovery processes, similar to real scientists [2, 3].

However, a major challenge in general education today is the existence of a significant “gap” between the academic scientific knowledge taught in schools and the diverse, complex problems of the real world,

especially in the fields of production and industry [4]. In Vietnam, although scientific and technical research activities for high school students are increasingly encouraged, as evidenced by the hundreds of projects participating in the national Science and Engineering Fair (VISEF) each year [5], the majority of projects remain heavily theoretical or are limited to simulations in a laboratory setting. A review of recent competitions shows that while the number of projects is increasing, only a small percentage demonstrate clear applicability or potential for real-world implementation [6]. This leads to a situation where students, despite having foundational knowledge, lack the practical skills to identify, analyze, and propose solutions for problems arising from real-world p2roduction. This disconnection not only reduces the significance of scientific research activities but also directly impacts their future career orientation, as students cannot see the practical relevance of their studies to actual job requirements [7]. This situation not only limits students' creative potential but also fails to meet the demands of the country's socioeconomic development strategy, which urgently requires a high-quality workforce capable of applying science and technology to optimize production processes and create valuable products [8].

Recognizing this issue, this study argues that a more systematic approach is needed to integrate the requirements of practical production into students' scientific research activities. Therefore, the development of a well-structured, practice-oriented scientific research competency framework is an important and necessary task to create a solid bridge between theory and practice.

To address the aforementioned gap, this study focuses on answering the following questions:

- What are the core competency components that constitute scientific research competency linked to practical production for high school students?

- How can these competency components be organized and structured into a comprehensive, systematic competency framework?

- What is the level of appropriateness and feasibility of the proposed competency framework as assessed by experts in the fields of education, science, and industry?

The main objective of this paper is to develop and propose a Scientific Research Competency Framework linked to practical production for high school students. To achieve this objective, we will undertake the following specific tasks: (1) Review and analyze the theoretical foundations of competency, competency frameworks, and existing scientific research education models; (2) Conduct qualitative research through expert interviews and focus groups to identify necessary competency components; and (3) Develop and validate the competency framework through expert-based methods.

This study is expected to make significant contributions both theoretically and practically. Theoretically, the paper contributes to enriching the theoretical system of competency development in general education by introducing a new, integrated competency framework. Practically, this framework will serve as a useful reference tool for educational managers in policy innovation, for teachers in designing teaching and assessment activities, and will help students have a clearer roadmap for developing the necessary skills for their future careers in science and technology.

2. LITERATURE REVIEW

2.1. Theories of Competency and Competency Frameworks in Modern Education

The concept of “competency”, though initiated by McClelland [9], has been continuously developed and enriched in the context of a globalized and digitized education. Competency is no longer understood merely as the integration of knowledge, skills, and attitudes, but also includes values and the ability to apply them flexibly to solve unprecedented problems [10, 11]. The shift towards Competency-Based Education (CBE) is now not just a trend but a mandatory requirement, aimed at preparing learners for adaptability and lifelong learning in a volatile world [12]. This trend is clearly reflected in Vietnam's 2018 General Education Curriculum. This is a landmark reform, shifting the education system from a focus on knowledge transmission to the comprehensive development of qualities and competencies for students. The curriculum identifies 10 core competencies (including 3 general and 7 subject-specific competencies), with scientific competency and problem-solving and creative competency as central components [13]. However, the practical implementation of this curriculum still faces many challenges. A study by Le and Nguyen [14]

indicated that although teachers are aware of the importance of competency-based teaching, they still struggle to design experiential learning activities and effectively assess students' competency manifestations.

To specify and operationalize competency-based education, "competency frameworks" play a pivotal role. Beyond their descriptive function, effective competency frameworks must be able to guide the entire educational ecosystem, from curriculum development and pedagogical innovation to revolutionizing the assessment system [15]. Recent globally influential frameworks like the OECD Learning Compass 2030 not only list skills (e.g., critical thinking, creativity, collaboration) but also emphasize "student agency" the ability of students to set goals, reflect, and act responsibly to create change [16]. This indicates that a modern competency framework must be both well-structured and open, flexible enough to promote the personalized development of learners.

2.2. Scientific Research Competency in the Context of High School Education

Incorporating scientific research into high school education is a pedagogical strategy aimed at "democratizing" science, transforming it from an academic field into a thinking tool for all citizens [17]. Recent empirical studies have provided convincing evidence of its benefits. For example, a meta-analysis by Sadler et al. [18] showed that Course-based Undergraduate Research Experiences (CUREs), when adapted for the high school level, have a positive and significant impact on students' self-confidence, problem-solving skills, and academic persistence. International theory emphasizes developing scientific research competency through "scientific practices" rather than just mechanically following methodological steps [19, 20].

In Vietnam, the scientific research movement among high school students has developed strongly, especially through the annual national Science and Engineering Fair (Visef). The competition has encouraged thousands of students to engage in inquiry and creative activities, helping to spread a passion for science [5]. Nevertheless, many domestic education analysts have pointed out the inherent limitations of the competing projects. A review by Tran and Huynh [21] in the Vietnam Journal of Education Sciences noted that the majority of topics still focus on familiar areas, tend to replicate previous studies on a smaller scale, and notably lack connection to the pressing issues of local businesses and communities. The products often remain at the model or laboratory level, failing to demonstrate their applicability and effectiveness in a real production environment. This situation reveals a gap in equipping students with application-oriented scientific research competency.

To overcome this barrier, educators are moving towards creating learning environments where students engage in comprehensive "scientific practices". The Framework for K-12 Science Education by the U.S. National Research Council identified 8 core scientific practices, which include not only "planning and carrying out investigations" but also "developing and using models", "engaging in argument from evidence", and "obtaining, evaluating, and communicating information" [19]. The emphasis on these "practices" indicates that scientific research competency is a complex, social process that requires continuous interaction, rather than a linear, isolated sequence of steps.

2.3. Bridging Education and Practice: From Situated Learning to Innovation Ecosystems

The theory of situated learning by Lave and Wenger [22] remains a crucial theoretical foundation, but recent studies have expanded and deepened this concept in the context of school-business collaboration. "Authentic learning" is seen as key, requiring not only that tasks have a real-world context but also that students interact with experts, use professional tools, and face complex, multifaceted problems with no single correct answer [23]. Successful models worldwide, such as P-TECH (Pathways in Technology Early College High School) in the US or the Dual VET system in Germany, have demonstrated the effectiveness of building an integrated learning ecosystem where the boundary between the classroom and the factory is blurred [24]. In these models, students do not just "learn about" the industry but "learn within" the industry through real projects, internships, and mentorship from experts. This approach helps form a positive feedback loop: problems from practical production become material for scientific research projects in schools, and the solutions from these projects have the potential to be applied back into practice [25].

Connecting schools with businesses and practical production is a major policy, reflected in many directives from the Government and ministries. Directive No. 10-CT/TW of the Politburo on strengthening career

guidance and Resolution 29-NQ/TW on fundamental and comprehensive innovation in education and training both emphasize the need to enhance practical experience activities and integrate production and business content into the curriculum [26, 27]. However, the implementation of this policy still faces many obstacles. Research by Pham and Dang [28] has pointed out the main difficulties in collaboration between high schools and businesses, including the lack of a clear legal mechanism, differences in goals and culture between the two parties, and resource limitations (time, funding, personnel). Therefore, students' scientific research projects can become a potential "intermediate space", a flexible bridge for both sides to collaborate on solving specific problems, thereby promoting this link more naturally and effectively.

2.4. Identifying the Research Gap

Synthesizing international theories and the situation in Vietnam, the research gap becomes clear. Studies have clarified (1) the structure and role of modern competency frameworks, (2) the multifaceted nature of scientific research competency as a set of "scientific practices", and (3) the effectiveness of educational models that integrate school and practice. However, a significant research gap remains: the absence of a systematically constructed scientific research competency framework, specifically for high school students, that simultaneously integrates three elements: (a) the rigor of scientific practices, (b) the authenticity of problems sourced from practical production, and (c) a competency development pathway appropriate for the psychological age and context of high school education. Existing frameworks are either too general (like the 21st-century skills frameworks), too specialized for higher education (like the CUREs models), or focus solely on purely academic scientific research skills without encompassing other crucial competencies such as identifying innovation opportunities in an industrial process, design thinking and prototyping, or analyzing techno-economic feasibility.

Therefore, this study is conducted to fill this gap by developing a comprehensive competency framework that serves as a "roadmap" for both teachers and students on the journey of connecting scientific knowledge with the vibrant world of production.

3. METHODS

To achieve the objective of developing and validating the Scientific Research Competency Framework linked to practical production for high school students, an exploratory sequential mixed-methods design was applied [29]. This design consists of two main phases: (1) an initial qualitative research phase to explore and construct a draft competency framework, followed by (2) a quantitative research phase to validate and refine that framework. The overall research process is illustrated in Figure 1.

3.1. Phase 1: Developing the Draft Competency Framework (Qualitative Research)

Objective: To identify the competency domains and component competencies necessary for high school students when conducting scientific research projects linked to practical production.

Methods:

- Systematic Literature Review: Analyzing existing competency frameworks, STEM education models, project-based learning, and studies on school-business collaboration to identify an initial set of competencies.

- Semi-structured In-depth Interviews: In-depth interviews were conducted with 18 experts. The selection of these experts was purposeful, based on predefined criteria to ensure a diversity of perspectives from academia, industry, and educational practice. The criteria included having at least 10 years of experience in their respective fields and direct involvement with student research, curriculum development, or industry-based training. Table 1 provides a detailed breakdown of the interview participants.

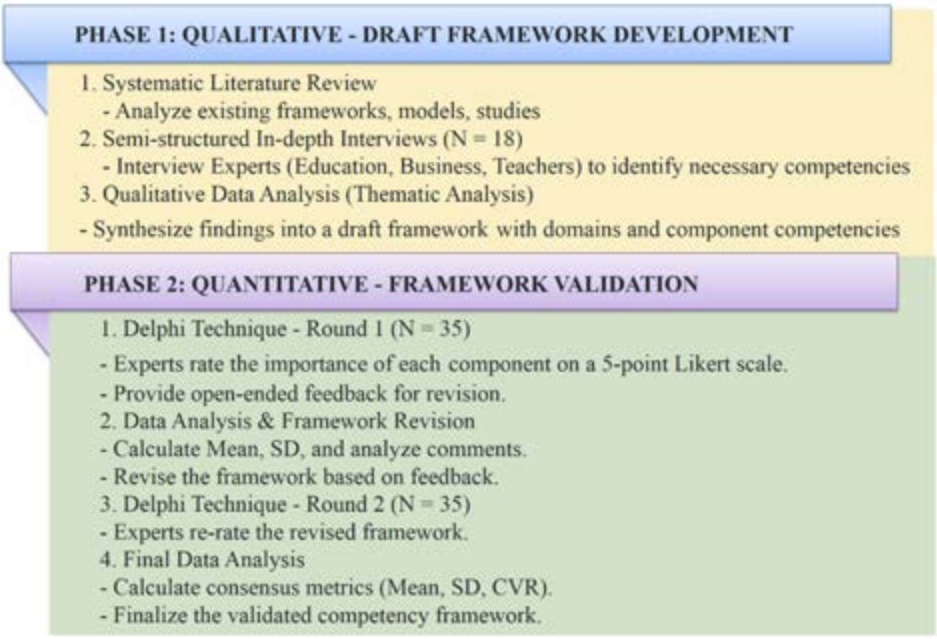


Figure 1. The Exploratory Sequential Mixed-Methods Research Design

Table 1. Characteristics of In-depth Interview Participants (N = 18)

Category	Sub-Group	Number	Professional Roles & Experience
Education Experts	University Professors	5	Professors in Chemistry Education, Pedagogy, and Educational Management with experience in curriculum design and guiding student research.
	Education Managers	3	Principals and vice-principals of high schools with established STEM programs; managers from Departments of Education and Training.
Business & Industry Professionals	R&D Managers	4	Managers from chemical, food processing, and environmental technology companies, directly involved in product development and innovation.
	Production Engineers	3	Engineers with extensive experience in optimizing production lines and solving technical problems in factories.
High School Teachers	Experienced Teachers	3	Veteran Chemistry teachers who have successfully mentored students in national science fairs (VISEF).

Data Analysis: The interviews were audio-recorded, transcribed, and analyzed using thematic analysis [30]. A set of initial codes was derived from the literature review, and new codes emerged from the interview data. These codes were then grouped into broader themes, which formed the basis for the competency domains and component competencies of the draft framework.

3.2. Phase 2: Validating and Finalizing the Competency Framework (Quantitative Research - Delphi Technique)

Objective: To assess the importance and appropriateness of each component in the draft competency framework, thereby achieving a high level of consensus among experts.

Method:

The Delphi technique: A two-round Delphi survey was conducted. This method is highly effective for achieving consensus among a group of experts on a complex issue without face-to-face interaction, thus minimizing bias [31].

Participants (Delphi Panel): A panel of 35 experts was established. These experts were selected based on similar rigorous criteria as in Phase 1, but with an added requirement of having published articles, patents, or managed recognized innovation projects. The panel included 15 university professors in relevant fields, 10 industry professionals (R&D, production), and 10 experienced high school teachers and educational

managers. None of the Phase 1 interviewees were included in the Delphi panel to ensure independent validation.

Procedure:

Round 1: The experts received an online questionnaire containing the draft framework. They were asked to rate the importance of each component competency on a 5-point Likert scale (1 = Not important, 5 = Very important) and provide qualitative comments for any component they rated below 4.

Round 2: Based on the statistical analysis (Mean, Standard Deviation) and the qualitative feedback from Round 1, the framework was revised. Items with low consensus or constructive suggestions were rephrased or clarified. The revised questionnaire, along with a summary of the group's anonymous responses from Round 1, was then sent back to the same 35 experts for a second round of rating.

Data Analysis: Consensus was determined based on two criteria for the Round 2 results: a mean score (M) of ≥ 4.0 on the 5-point scale and a low standard deviation (SD) of ≤ 1.00. The Content Validity Ratio (CVR) was also calculated for each item to further strengthen the validation.

4. RESULTS

The study obtained results from two main phases: (1) Developing the draft competency framework through qualitative analysis and (2) Validating the competency framework using the Delphi technique.

4.1. Phase 1 Results: Developing the Draft Competency Framework

Thematic analysis of the literature and interview data resulted in a draft framework comprising 5 main competency domains and 18 specific component competencies. The structure was designed to mirror the entire lifecycle of a practice-oriented research project, moving from problem identification to solution transfer.

4.2. Phase 2 Results: Validating the Competency Framework

The two-round Delphi process yielded a high degree of consensus among the 35 experts. In the final round, all 18 component competencies achieved a mean score above 4.63 (out of 5) and a standard deviation below 0.55, far exceeding the pre-set consensus thresholds ($M \geq 4.0$, $SD \leq 1.00$). This indicates strong agreement from the expert panel on the importance and appropriateness of all elements within the framework.

The validated Scientific Research Competency Framework for High School Students (Practice-Oriented) is summarized in Table 2.

The validation process was carried out through two online Delphi rounds with 35 experts. The reliability of the evaluation scale was very high, with Cronbach's Alpha values of 0.945 (Round 1) and 0.958 (Round 2), indicating strong consistency and stability in expert ratings.

Round 1 Results

In the first round, most of the proposed competencies were rated highly in terms of importance and relevance. Based on expert feedback, overlapping competencies were merged, and less context-appropriate ones for the high school setting were removed. Specifically, the competencies "Economic feasibility analysis" and "Intellectual property analysis" were combined and revised into a new competency: "Assessing application potential and product development orientation". The revised framework (version 2.0) consisted of five main domains and 18 component competencies for use in the second round of evaluation.

Round 2 Results and Final Framework

In the second round, experts continued to evaluate the revised framework. The results showed a very high level of consensus. All 18 component competencies achieved mean scores ranging from 4.63 to 4.91 on a 5-point scale, with very low standard deviations (0.29–0.55). These results confirm the experts' strong agreement on the importance and appropriateness of all competencies in the framework. Detailed statistics are presented in Table 3, and the final version of the competency framework comprises five main domains with 18 component competencies.

Table 2. The Validated Scientific Research Competency Framework

Competency Domain	**Component Competencies**
D1: Identifying and Contextualizing Problems	C1. Observe and explore problems from the real production context. C2. Collect and review multi-source information C3. Analyze context and identify boundaries/stakeholders C4. Develop practically significant research problems.
D2: Designing and Planning Solutions	C5. Propose hypotheses or technical solutions. C6. Select appropriate research methods and tools. C7. Design experimental or fabrication processes C8. Plan and manage the project (time, resources, personnel)
D3: Implementing and Prototyping	C9. Conduct experiments, surveys, or investigations. C10: Develop models, prototypes, or products. C11. Apply specific principles and techniques according to the object (e.g., ensuring safety in chemical experiments, using simulation software).
D4: Analyzing, Evaluating, and Optimizing	C12. Analyze and visualize data C13. Evaluate the effectiveness and limitations of the solution/prototype. C14. Identify and resolve errors and limitations. C15. Propose improvements and optimizations
D5: Communicating and Transferring Results	C16. Write a well-structured scientific report C17. Present and defend results persuasively C18. Assess application potential and product development orientation

Table 3. Validation results of the Scientific Research Competency Framework (Delphi Round 2)

Competency Domain	**Component Competency**	**Mean**	**SD**
D1: Identifying and Contextualizing Problems	C1. Observe and explore problems from the real production context.	4.91	0.29
	C2. Collect and review multi-source information	4.86	0.35
	C3. Analyze context and identify boundaries/stakeholders	4.77	0.42
	C4. Develop practically significant research problems.	4.89	0.32
D2: Designing and Planning Solutions	C5. Propose hypotheses or technical solutions.	4.83	0.38
	C6. Select appropriate research methods and tools.	4.74	0.44
	C7. Design experimental or fabrication processes	4.80	0.41
	C8. Plan and manage the project (time, resources, personnel)	4.69	0.47
D3: Implementing and Prototyping	C9. Conduct experiments, surveys, or investigations.	4.86	0.35
	C10: Develop models, prototypes, or products.	4.91	0.29
	C11. Apply specific principles and techniques according to the object (e.g., ensuring safety in chemical experiments, using simulation software).	4.80	0.41

Competency Domain	Component Competency	Mean	SD
D4: Analyzing, Evaluating and Optimizing	C12. Analyze and visualize data	4.71	0.46
	C13. Evaluate the effectiveness and limitations of the solution/prototype.	4.83	0.38
	C14. Identify and resolve errors and limitations.	4.63	0.55
	C15. Propose improvements and optimizations	4.77	0.42
D5: Communicating and Transferring Results	C16. Write a well-structured scientific report	4.89	0.32
	C17. Present and defend results persuasively	4.86	0.35
	C18. Assess application potential and product development orientation	4.66	0.54

Note: 5-point Likert scale (1 = Not important, 5 = Very important). N = 35.

The final validation confirmed a comprehensive and logically structured scientific research competency framework, comprising 5 competency domains and 18 component competencies, ready for application in educational practice.

5. DISCUSSION AND IMPLICATIONS

The validation of the practice-oriented scientific research competency framework marks a significant step towards bridging the gap between academic learning and industrial practice in Vietnamese high school education. The strong consensus from a diverse panel of experts confirms the framework's relevance and structural integrity. This section discusses the theoretical contributions, practical implications, and inherent limitations of the study.

5.1. Theoretical and Practical Contributions

Theoretically, this framework enriches the literature on competency-based education by offering a model that is not only grounded in established theories of situated and authentic learning [22, 23] but is also specifically tailored to the context of a developing nation's educational reform goals. Unlike general 21st-century skills frameworks or those designed for higher education, this framework operationalizes the entire research process from an industry-facing perspective, integrating elements of design thinking, prototyping, and techno-economic feasibility analysis (C4, C10, C14), which are often absent in purely academic research models.

Practically, the framework provides a concrete roadmap for multiple stakeholders. For policymakers, it offers a structured model to inform the design of programs aimed at strengthening school-business partnerships, a key objective of Vietnam's national education strategy [26, 27]. For educators, it serves as a curriculum design tool for developing STEM and Project-Based Learning modules that are authentically linked to local industries. The inclusion of a detailed guide with assessment rubrics and behavioral indicators directly addresses the critique of many frameworks being too abstract for classroom use [14], providing teachers with a ready-to-use tool for evaluation.

Furthermore, the framework’s design inherently addresses the need for subject-specific application. For instance, when applying this framework to Chemistry, Component Competency C11 (Apply subject-specific principles and techniques) becomes critical. This would involve students demonstrating proficiency in areas unique to chemical research, such as handling chemicals safely, performing stoichiometric calculations, operating laboratory equipment (e.g., titration, distillation apparatus), interpreting spectroscopic data, and using chemical modeling software. This adaptability ensures the framework is not a one-size-fits-all solution but a versatile scaffold that respects the unique methodologies of different scientific disciplines.

5.2. Challenges and Proposed Solutions for Implementation in Vietnam

Despite its potential, the successful implementation of this framework within the Vietnamese context faces considerable challenges. The discussion with experts in Phase 1 highlighted several critical barriers:

Systemic Constraints: The current high school curriculum is often perceived as overloaded, leaving little room for extensive, project-based activities. Furthermore, a lack of robust legal and financial mechanisms often hinders the establishment of sustainable partnerships between schools and businesses [28].

Resource Limitations: Many schools, particularly in rural areas, lack the modern laboratory facilities and equipment necessary for students to conduct industry-relevant research.

Teacher Capacity: While dedicated, many teachers may not have the training or practical industry experience required to guide students effectively in practice-oriented projects.

Rather than merely identifying these problems, this study proposes a multi-pronged approach to mitigate them, based on expert suggestions:

1. Establish School-Business Networks: Creating regional networks facilitated by local Departments of Education and business associations could formalize partnerships, making it easier for schools to find mentors and project opportunities for students.

2. Leverage Technology to Overcome Resource Gaps: For schools with limited physical labs, the use of virtual laboratories and simulation software can provide a cost-effective alternative for students to learn experimental design and data analysis. The integration of AI-powered tools can also support students in literature searches, data processing, and even hypothesis generation, democratizing access to advanced research capabilities.

3. Professional Development for Teachers: Implementing "teacher externship" programs, where educators spend time in industrial settings, could provide them with invaluable practical insights to bring back to the classroom.

5.3. Limitations of the Study

The primary limitation of this research is the absence of a pedagogical experiment to test the framework's effectiveness in a real-world classroom setting. While the framework has been robustly validated by experts, its impact on student competency development, engagement, and career orientation has not yet been empirically measured. The feasibility of implementing such a comprehensive framework, given the challenges discussed above, also remains to be demonstrated through practice. Secondly, while designed to be adaptable, the current study did not conduct a deep comparative analysis of how the framework would manifest across different science subjects (e.g., Chemistry vs. Biology vs. Physics), which could reveal important subject-specific nuances.

6. CONCLUSIONS

This study has successfully developed and validated a comprehensive Scientific Research Competency Framework oriented toward practical application for high school students. By integrating the demands of practical production with the rigor of scientific practices, this competency framework provides a clear roadmap for enhancing the quality and relevance of scientific research activities in schools. It not only equips students with the necessary skills to succeed in the 21st century but also contributes to strengthening the crucial link between education and industry, thereby promoting the country's socioeconomic development.

This framework, however, should not be viewed as a static endpoint, but rather as a dynamic catalyst for pedagogical innovation. Its true value lies in its potential to be integrated into the national 2018 General Education Curriculum, serving as a foundational guide for redesigning STEM education modules, fostering authentic project-based learning, and providing meaningful career guidance for students.

The proposed competency framework can be used as a versatile tool for policymakers, educational administrators, teachers, and students. It can guide curriculum development, design project-based learning activities, and create more authentic assessment criteria. More importantly, it can inspire a generation of young innovators who are capable of seeing the connections between the knowledge they learn in the classroom and the challenges and opportunities in the world around them.

To fully realize the potential of this competency framework, a collective commitment from all stakeholders is needed. Schools need to create flexible and supportive learning environments, businesses need to be more open to collaborating with educators, and policymakers need to create favorable conditions for this collaboration. By working together, we can build a solid bridge between theory and practice, and empower students to become problem solvers and change makers for the future.

REFERENCES

1. World Economic Forum. (2020). The future of jobs report 2020. World Economic Forum. https://www.weforum.org/reports/the-future-of-jobs-report-2020.
2. Kelley, T. R., & Knowles, J. G. (2016). A conceptual framework for integrated STEM education. International Journal of STEM Education, 3(1), 1-11. https://doi.org/10.1186/s40594-016-0046-z.
3. Larmer, J., Mergendoller, J., & Boss, S. (2015). Setting the standard for project based learning: A proven approach to rigorous classroom instruction. ASCD.
4. National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. (2017). Building America's skilled technical workforce. The National Academies Press. https://doi.org/10.17226/23472
5. Ministry of Education and Training of Vietnam. (2020). Circular No. 32/2020/TT-BGDDT dated September 15, 2020 promulgating the Regulations on national science and technology competitions for secondary and high school students.
6. King, R. B., & Trinidad, J. E. (2021). The role of scientific research in fostering career interest in STEM: A meta-analysis. Journal of Research in Science Teaching, 58(5), 623-644. https://doi.org/10.1002/tea.21679
7. Pham, T. H., & Dang, B. C. (2019). Difficulties and solutions in strengthening school-business collaboration in career guidance for high school students. Journal of Educational Management, 11(2), 78-89.
8. Government of Vietnam. (2021). Strategy for socio-economic development for the 10-year period 2021-2030.
9. McClelland, D. C. (1973). Testing for competence rather than for "intelligence". American Psychologist, 28(1), 1-14. https://doi.org/10.1037/h0034092.
10. Rychen, D. S., & Salganik, L. H. (Eds.). (2003). Key competencies for a successful life and a well-functioning society. Hogrefe & Huber.
11. Voogt, J., & Roblin, N. P. (2012). A comparative analysis of international frameworks for 21st century competences: Implications for curriculum reform. Journal of Curriculum Studies, 44(3), 299-321. https://doi.org/10.1080/00220272.2012.668938
12. Sturgis, C., & Casey, K. (2018). Designing for equity: Leveraging competency-based education to ensure all students succeed. iNACOL.
13. Ministry of Education and Training of Vietnam. (2018). General education curriculum - Overall program.
14. Le, T. T., & Nguyen, T. H. (2020). Challenges in implementing competency-based curriculum in Vietnamese high schools. Vietnam Journal of Education, 4(2), 12-23.
15. Mulder, M. (2017). Competence-based vocational and professional education: Bridging the worlds of work and education. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-41713-4.
16. OECD. (2019). OECD Future of Education and Skills 2030: OECD Learning Compass 2030. OECD Publishing. https://www.oecd.org/education/2030-project/contact/OECD_Learning_Compass_ 2030.pdf
17. Feinstein, N. W. (2011). Salvaging science literacy. Science Education, 95(1), 168-185. https://doi.org/10.1002/sce.20414.
18. Sadler, T. D., Burgin, S., McKinney, L., & Ponjuan, L. (2010). Learning science through research apprenticeships: A critical review of the literature. Journal of Research in Science Teaching, 47(3), 235–256. https://doi.org/10.1002/tea.20326.
19. National Research Council. (2012). A framework for K-12 science education: Practices, crosscutting concepts, and core ideas. The National Academies Press. https://doi.org/10.17226/13165
20. Osborne, J. (2014). Teaching scientific practices: Meeting the challenge of change. Journal of Science Teacher Education, 25(2), 177-196. https://doi.org/10.1007/s10972-014-9384-1

21. Tran, T., & Huynh, T. M. H. (2019). Scientific research activities of high school students in Vietnam: A review. Vietnam Journal of Education Sciences, 15, 5-15.
22. Lave, J., & Wenger, E. (1991). Situated learning: Legitimate peripheral participation. Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/CBO9780511815355
23. Herrington, J., Reeves, T. C., & Oliver, R. (2014). Authentic learning environments. In J. M. Spector, M. D. Merrill, J. Elen, & M. J. Bishop (Eds.), Handbook of research on educational communications and technology (pp. 401-412). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3185-5_32
24. Hoffman, N., & Schwartz, R. (2015). Gold standard for career pathways. Jobs for the Future.
25. Penuel, W. R., & Means, B. (2000). The GLOBE Program: A case study of a science-based school-to-work program. SRI International.
26. Politburo of Vietnam. (2011). Directive No. 10-CT/TW dated December 5, 2011 on strengthening the Party's leadership in legal dissemination and education work, raising awareness of law compliance among officials and people.
27. Central Committee of the Communist Party of Vietnam. (2013). Resolution No. 29-NQ/TW dated November 4, 2013 on fundamental and comprehensive innovation in education and training, meeting the requirements of industrialization and modernization under the socialist-oriented market economy and international integration.
28. Pham, T. L., & Dang, T. H. (2021). Cooperation between high schools and enterprises in career guidance education: Barriers and solutions. Journal of Educational Management, 15(4), 78-89.
29. Creswell, J. W., & Plano Clark, V. L. (2018). Designing and conducting mixed methods research (3rd ed.). Sage Publications.
30. Braun, V., & Clarke, V. (2006). Using thematic analysis in psychology. Qualitative Research in Psychology, 3(2), 77-101. https://doi.org/10.1191/1478088706qp063oa
31. Linstone, H. A., & Turoff, M. (Eds.). (1975). The Delphi method: Techniques and applications. Addison-Wesley.
32. Skulmoski, G. J., Hartman, F. T., & Krahn, J. (2007). The Delphi method for graduate research. Journal of Information Technology Education: Research, 6, 1-21. https://doi.org/10.28945/199

DOI: 10.15625/vap.2025.0124

Khảo sát việc sử dụng DeepSeek AI trong học tập Hóa học ở trường phổ thông

Trang Quang Vinh*, Lê Hoàng Nam, Trần Phước Thịnh, Nguyễn Thái Mạnh Phương

Khoa Sư phạm, Trường Đại học An Giang, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Email: tqvinh@agu.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Trong bối cảnh Cách mạng công nghiệp 4.0, trí tuệ nhân tạo (AI) đang trở thành công cụ chiến lược trong đổi mới giáo dục, hỗ trợ cá nhân hóa học tập và nâng cao hứng thú học tập của người học (Luckin et al., 2016; UNESCO, 2021). Tại Việt Nam, việc ứng dụng AI trong dạy học, đặc biệt ở các môn STEM, mới ở giai đoạn thử nghiệm và còn mang tính tự phát, thiếu định hướng sư phạm rõ ràng (Diu et al., 2025). DeepSeek AI là một mô hình ngôn ngữ lớn (LLM) mã nguồn mở do Công ty TNHH Nghiên cứu Công nghệ Cơ bản Trí tuệ Nhân tạo Hangzhou DeepSeek phát triển. Mặc dù có ưu thế về khả năng suy luận và chi phí thấp, nghiên cứu này không tập trung vào mô tả kỹ thuật mà hướng đến khai thác tiềm năng sư phạm của DeepSeek trong việc hỗ trợ HS phổ thông học tập các môn STEM, đặc biệt là môn Hóa học — thông qua minh họa khái niệm, hướng dẫn giải bài tập, và ôn tập cá nhân hóa (DeepSeek Models in STEM Education, 2025).

Hóa học là môn học đặc thù, đòi hỏi sự kết hợp giữa tư duy lý thuyết trừu tượng và kỹ năng giải quyết vấn đề. AI có thể hỗ trợ HS mô phỏng phản ứng hoá học, cấu trúc phân tử, hoặc giải thích hiện tượng hóa học phức tạp (Jiang et al., (2024). Tuy nhiên, việc sử dụng AI cũng tiềm ẩn các rủi ro sư phạm như lệ thuộc vào công cụ, tiếp nhận thông tin sai lệch hoặc thiếu tư duy phản biện, do đó cần có định hướng và giám sát của GV (Holmes, 2021; Nguỵ Thị Xuân Hợi, 2024).

Cơ sở lý luận của nghiên cứu dựa trên khung lý thuyết TPACK + AI (Technological Pedagogical Content Knowledge mở rộng) và Explainable AI (XAI), nhấn mạnh việc tích hợp công nghệ vào dạy học phải gắn liền với phát triển năng lực (NL) tự học, tư duy phản biện và NL số của HS, phù hợp định hướng của Chương trình Giáo dục phổ thông 2018.

Tại Việt Nam, một số nghiên cứu gần đây (Nguỵ Thị Xuân Hợi, 2024) đã đề xuất ứng dụng AI Chatbot trong hỗ trợ học Hóa học (ví dụ "Bách Khoa Hóa học" trên Zalo). Các hội thảo giáo dục năm 2024, như tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, cũng cho thấy sự quan tâm ngày càng lớn đến việc tích hợp AI trong dạy học. Tuy nhiên, chưa có nghiên cứu thực tiễn nào khảo sát việc sử dụng DeepSeek AI ở bậc Trung học phổ thông, đây chính là khoảng trống mà nghiên cứu này hướng tới.

Nghiên cứu này nhằm khảo sát thực trạng và đánh giá hiệu quả cảm nhận của việc sử dụng DeepSeek AI trong học tập môn Hóa học tại Trường Phổ thông Thực hành Sư phạm – Trường Đại học An Giang, đồng thời đề xuất mô hình tích hợp DeepSeek AI theo hướng phát triển NL của HS.

Ý nghĩa của nghiên cứu:

Về lý luận: Góp phần bổ sung cơ sở lý thuyết về tích hợp AI trong giáo dục STEM, làm rõ vai trò của DeepSeek trong cá nhân hóa học tập Hóa học và phát triển NL tự học.

Về thực tiễn: Cung cấp dữ liệu thực tế về hành vi và mục đích sử dụng AI của HS, đồng thời đề xuất mô hình áp dụng khả thi cho GV và nhà trường trong bối cảnh chuyển đổi số.

Giả thuyết nghiên cứu: (1) HS sử dụng DeepSeek AI chủ yếu để tra cứu và giải bài tập Hóa học; (2) Việc sử dụng DeepSeek AI có tác động tích cực đến hứng thú và kết quả học tập cảm nhận của HS; (3) Mô hình tích hợp DeepSeek AI theo hướng phát triển NL là khả thi và phù hợp với Chương trình Giáo dục phổ thông 2018.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Nghiên cứu sử dụng phương pháp hỗn hợp (Mixed Methods), kết hợp định lượng và định tính để khảo sát thực trạng, đánh giá hiệu quả cảm nhận và đề xuất mô hình tích hợp DeepSeek AI trong dạy học Hóa học ở trường phổ thông.

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu gồm 84 HS Trung học phổ thông tại Trường Phổ thông Thực hành Sư phạm – Trường Đại học An Giang, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, được chia đều theo khối lớp: khối 10 (28 HS), khối 11 (28 HS) và khối 12 (28 HS). Về giới tính, mẫu khảo sát gồm 42 HS nam và 42 HS nữ, đảm bảo tính cân đối và đại diện giữa các nhóm.

Phương pháp chọn mẫu được áp dụng là chọn mẫu toàn bộ (Total Population Sampling), bao gồm tất cả HS đang học môn Hóa học ở ba khối lớp nói trên. Cách chọn này giúp tăng độ tin cậy và tính khái quát của dữ liệu trong đánh giá thực trạng sử dụng DeepSeek AI.

Hình thức khảo sát được thực hiện trực tuyến thông qua Google Form, với cam kết bảo mật tuyệt đối thông tin cá nhân của người tham gia, tuân thủ nguyên tắc đạo đức trong nghiên cứu giáo dục.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Công cụ thu thập dữ liệu

Nghiên cứu sử dụng hai công cụ chính để thu thập dữ liệu gồm bảng câu hỏi (khảo sát định lượng) và phỏng vấn sâu (thu thập dữ liệu định tính).

Bảng câu hỏi: Bảng hỏi gồm 15 câu, bao gồm cả câu hỏi trắc nghiệm và mở, được phát cho 84 HS thông qua biểu mẫu Google Form. Nội dung bảng hỏi tập trung vào các nhóm thông tin: (a) tần suất sử dụng DeepSeek AI; (b) hiệu quả cảm nhận; (c) mục đích sử dụng; và (d) thái độ của HS đối với công cụ này. Các câu hỏi được thiết kế theo thang đo Likert 5 mức độ, từ 1 – Hoàn toàn không đồng ý đến 5 – Hoàn toàn đồng ý, nhằm đánh giá mức độ đồng thuận của HS với từng phát biểu.

Phỏng vấn sâu: Nhóm tác giả thực hiện 5 cuộc phỏng vấn sâu với HS ở các khối lớp khác nhau (mỗi cuộc phỏng vấn kéo dài trung bình 5–15 phút). Nội dung phỏng vấn tập trung khai thác sâu hơn về thái độ, cảm xúc và cách thức sử dụng DeepSeek AI, đặc biệt với các HS có kinh nghiệm sử dụng thường xuyên hoặc có quan điểm rõ ràng về hiệu quả học tập của công cụ.

2.2.2. Kiểm định độ tin cậy thang đo

Độ tin cậy của các nhóm câu hỏi theo thang đo Likert được kiểm định bằng hệ số Cronbach's Alpha.

Kết quả kiểm định cho thấy độ tin cậy nội tại của thang đo được xác nhận ở mức cao với hệ số $\alpha = 0,85$ ($> 0,6$), đảm bảo tính ổn định và nhất quán nội bộ của các mục hỏi trong bảng khảo sát.

Điều này chứng tỏ bộ câu hỏi đủ độ tin cậy để sử dụng trong phân tích thống kê, đồng thời đảm bảo giá trị đo lường của các biến quan sát trong nghiên cứu.

2.2.3. Phân tích dữ liệu

Định lượng: Dữ liệu định lượng được xử lý bằng các phương pháp thống kê mô tả và suy luận, bao gồm: Tính tần suất (%), giá trị trung bình (Mean) và độ lệch chuẩn (SD); Phép kiểm định t-test, ANOVA, và tương quan Pearson (r) để xác định mối liên hệ giữa các biến; Các giá trị thống kê được đối chiếu với giả thuyết nghiên cứu nhằm kiểm chứng tính hợp lý và ý nghĩa thực tiễn của các phát hiện.

Định tính: Dữ liệu định tính thu được từ phỏng vấn sâu được mã hóa, tổng hợp và phân loại theo chủ đề, sau đó đối chiếu với kết quả định lượng nhằm củng cố tính giá trị và tính tin cậy của nghiên cứu. Những trích dẫn tiêu biểu từ HS được lựa chọn để minh họa quan điểm, thái độ và trải nghiệm thực tế của người học trong quá trình sử dụng DeepSeek AI.

2.2.4. Kiểm soát sai lệch và đảm bảo độ tin cậy

Để hạn chế sai lệch trong thu thập và xử lý dữ liệu, nhóm nghiên cứu tiến hành: Kiểm tra logic câu hỏi trước khi phát hành bảng khảo sát; Đảm bảo ẩn danh và tự nguyện tham gia nhằm tránh áp lực trả lời; Đối chiếu chéo giữa dữ liệu định lượng và định tính để tăng cường độ tin cậy của kết quả phân tích. Các biện pháp này giúp giảm thiểu sai số ngẫu nhiên, đồng thời đảm bảo độ khách quan và tính nhất quán trong kết luận nghiên cứu.

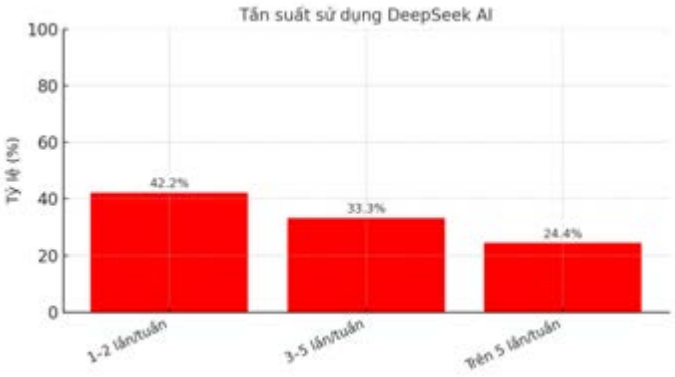
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thực trạng sử dụng DeepSeek AI

Trong 84 HS, 45 HS (53,6%) đã sử dụng DeepSeek AI. Phân bố theo khối lớp (10: 42,9%, 11: 53,6%, 12: 64,3%) và giới tính (nam: 59,5%, nữ: 47,6%). Tần suất sử dụng được trình bày chi tiết trong Bảng 1.

Bảng 1. Tần suất sử dụng DeepSeek AI trong học tập Hóa học

Tần suất sử dụng	Số HS	Tỉ lệ (%)
1–2 lần/tuần	19	42,2
3–5 lần/tuần	15	33,3
Trên 5 lần/tuần	11	24,4



Hình 1. Biểu đồ tần suất sử dụng DeepSeek AI

Như kết quả ở Bảng 1 và Hình 1, phần lớn HS sử dụng DeepSeek AI với tần suất trung bình hoặc thấp (1–5 lần/tuần), chiếm 75,5% tổng số người dùng. Chỉ 24,4% HS cho biết họ sử dụng công cụ này trên 5 lần/tuần, phản ánh rằng DeepSeek AI chưa trở thành công cụ học tập thường xuyên, mà chủ yếu được sử dụng khi HS gặp khó khăn trong bài tập hoặc cần tra cứu kiến thức bổ trợ.

Kết quả phân tích ANOVA cho thấy không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa các khối lớp trong tần suất sử dụng DeepSeek AI ($F = 2,45$; $p > 0,05$). Điều này chứng tỏ mức độ sử dụng công cụ AI tương đối đồng đều giữa các cấp học, tức HS ở các khối 10, 11 và 12 đều có xu hướng tiếp cận tương tự về tần suất và mục đích sử dụng.

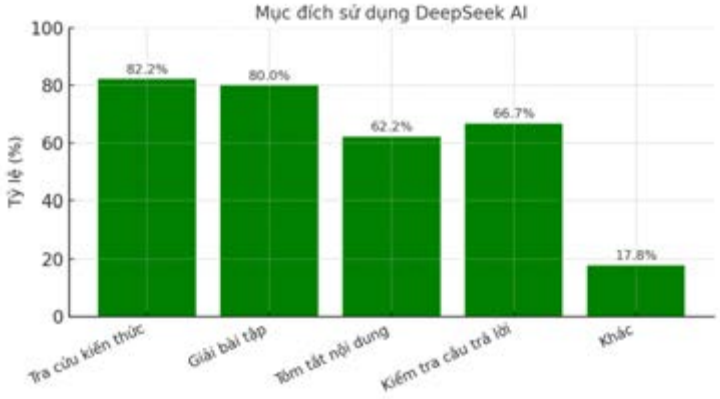
Ngược lại, kết quả t-test độc lập theo giới tính cho thấy có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ($t = 2,8$; $p = 0,04 < 0,05$), trong đó HS nam sử dụng DeepSeek AI thường xuyên hơn (Mean = 3,2) so với HS nữ (Mean = 2,8). Điều này cho thấy giới tính là yếu tố ảnh hưởng đáng kể đến hành vi sử dụng AI, phù hợp với các nghiên cứu quốc tế khi nam giới thường có mức tự tin công nghệ (technology self-efficacy) cao hơn (Zhao & Chen, 2023).

Kết quả trên phản ánh rằng DeepSeek AI đã được HS phổ thông đón nhận với mức độ nhất định, tuy nhiên tần suất sử dụng chưa cao, phần nào cho thấy công cụ này chưa được tích hợp sâu vào hoạt động học tập hằng ngày. Nguyên nhân có thể đến từ thiếu hướng dẫn sử dụng, hạn chế trong kỹ năng công nghệ, hoặc chưa có nhận thức đầy đủ về vai trò học tập của AI.

3.2. Mục đích sử dụng DeepSeek AI

Bảng 2. Mục đích sử dụng DeepSeek AI của HS (n = 45)

Mục đích sử dụng	Số HS	Tỉ lệ (%)	Khối 10 (%)	Khối 11 (%)	Khối 12 (%)
Tra cứu kiến thức	37	82,2	75,0	80,0	88,9
Giải bài tập Hóa học	36	80,0	66,7	80,0	88,9
Tóm tắt nội dung bài học	28	62,2	58,3	60,0	66,7
Kiểm tra câu trả lời	30	66,7	58,3	66,7	72,2
Khác (minh họa hình ảnh)	8	17,8	16,7	20,0	16,7



Hình 2. Biểu đồ mục đích sử dụng DeepSeek AI

Xét theo cấp học, HS khối 12 có tỉ lệ sử dụng DeepSeek AI cao nhất ở hầu hết các mục đích (đặc biệt là tra cứu kiến thức – 88,9%), phản ánh nhu cầu tăng cường ôn luyện và củng cố kiến thức trước kỳ thi tốt nghiệp Trung học phổ thông. HS khối 10 có tỉ lệ thấp hơn, chủ yếu tập trung vào tra cứu và giải bài tập cơ bản, cho thấy mức độ tiếp cận công nghệ AI còn ở giai đoạn đầu. HS khối 11 có xu hướng sử dụng ở mức trung gian và ổn định.

Phân tích thống kê cho thấy có mối tương quan thuận mức trung bình ($r = 0,45$; $p < 0,01$) giữa tần suất sử dụng DeepSeek AI và mục đích giải bài tập. Điều này chứng tỏ rằng HS càng sử dụng DeepSeek AI thường xuyên thì càng có xu hướng tận dụng công cụ này trong việc giải bài tập của các môn học, đặc biệt ở môn Hóa học – nơi đòi hỏi thao tác tư duy logic và tra cứu công thức nhiều. Mức ý nghĩa thống kê $p < 0,01$ khẳng định mối liên hệ này có ý nghĩa thực tiễn và không phải ngẫu nhiên.

Từ kết quả trên, giả thuyết nghiên cứu (1) được khẳng định: HS sử dụng DeepSeek AI chủ yếu để tra cứu kiến thức (82,2%) và giải bài tập Hóa học (80,0%). Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đó về hành vi ứng dụng công cụ trí tuệ nhân tạo trong học tập, cho thấy người học có xu hướng ưu tiên chức năng tra cứu, giải thích và kiểm tra đáp án hơn là sáng tạo nội dung (Diu et al., 2025).

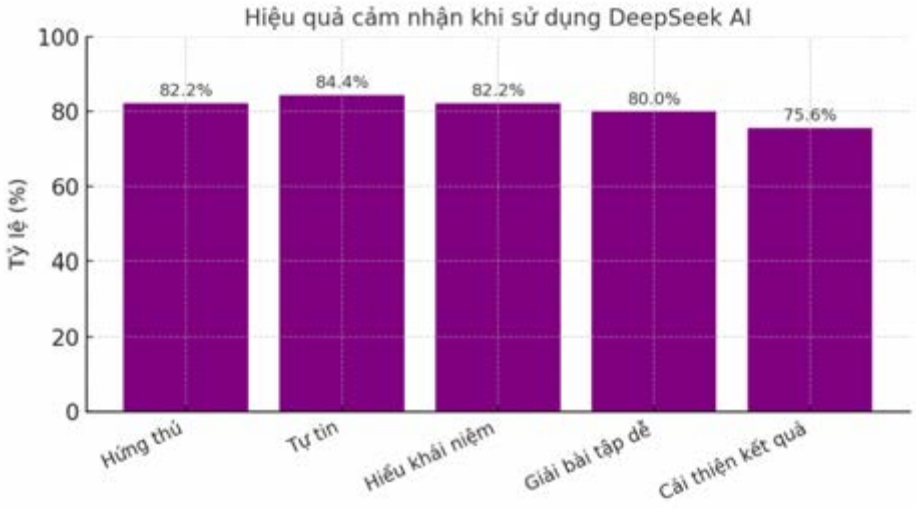
Về phương diện sư phạm, kết quả này gợi ý rằng DeepSeek AI đã trở thành công cụ học tập thực chất, hỗ trợ HS không chỉ trong việc tra cứu mà còn trong quá trình giải quyết vấn đề và kiểm chứng kết quả học tập. Tuy nhiên, tỉ lệ sử dụng cho mục đích minh họa hình ảnh (17,8%) còn thấp, cho thấy HS chưa khai thác

hết tiềm năng đa phương tiện của AI. Vì vậy, các chương trình giáo dục cần chú trọng hướng dẫn HS sử dụng AI có định hướng, nhằm phát triển NL tư duy phản biện, đánh giá thông tin, và sáng tạo nội dung số, góp phần xây dựng NL học tập tự chủ trong bối cảnh chuyển đổi số giáo dục hiện nay.

3.3. Hiệu quả cảm nhận khi sử dụng DeepSeek AI

Bảng 3. Hiệu quả cảm nhận khi sử dụng DeepSeek AI (n = 45)

Tiêu chí đánh giá	Số HS	Tỉ lệ (%)	Mean (Likert)	SD
Cảm thấy hứng thú khi học với AI	37	82,2	**4,1**	**0,8**
Tự tin hơn khi học Hóa học	38	84,4	**4,2**	**0,7**
Hiểu rõ hơn các khái niệm	37	82,2	**4,0**	**0,9**
Giải bài tập dễ dàng hơn	36	80,0	**4,1**	**0,8**
Cải thiện kết quả học tập	34	75,6	**3,9**	**1,0**



Hình 3. Biểu đồ hiệu quả cảm nhận khi sử dụng DeepSeek AI

Kết quả tại Bảng 3 và Hình 3 cho thấy HS có mức độ cảm nhận tích cực rõ rệt khi sử dụng DeepSeek AI trong học tập Hóa học. Cụ thể, 82,2% HS cho rằng công cụ giúp các em hứng thú hơn, 84,4% cảm thấy tự tin hơn, và 82,2% cho biết hiểu rõ hơn các khái niệm hóa học. Các giá trị trung bình trên thang Likert (Mean = 4,0–4,3) phản ánh mức đồng thuận cao, trong khi độ lệch chuẩn (SD = 0,7–1,0) cho thấy sự nhất quán giữa các đối tượng khảo sát. Đáng chú ý, tiêu chí "Cải thiện kết quả học tập" đạt 75,6%, thấp hơn các tiêu chí khác, cho thấy việc chuyển hóa từ hứng thú sang thành tích học tập thực tế vẫn cần thời gian và chiến lược dạy học phù hợp.

Phân tích t-test độc lập cho thấy sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa HS nam và nữ ở tiêu chí "Tự tin hơn khi học Hóa học" ($p = 0,03 < 0,05$), trong đó HS nữ có mức điểm trung bình cao hơn (Mean nữ = 4,3; nam = 4,0). Điều này gợi ý rằng DeepSeek AI không chỉ là công cụ hỗ trợ học tập mà còn góp phần tăng cường yếu tố cảm xúc và động lực học tập, đặc biệt đối với nhóm HS nữ. Kết quả này phù hợp với định hướng phát triển NL tự học và NL số trong Chương trình Giáo dục phổ thông 2018, đồng thời khẳng định vai trò của AI trong việc cá nhân hóa và tạo hứng thú học tập trong dạy học Hóa học hiện nay.

3.4. Thảo luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy phần lớn HS sử dụng DeepSeek AI cho các mục đích mang tính mô tả và tái hiện thông tin, như tra cứu kiến thức (82,2%) và giải bài tập Hóa học (80,0%). Việc ưu tiên sử dụng công cụ cho các hoạt động này cho thấy DeepSeek AI chủ yếu được xem như một công cụ hỗ trợ học tập nhanh, giúp HS tiết kiệm thời gian tra cứu và củng cố kiến thức cơ bản. Tuy nhiên, cách sử dụng này vẫn còn thiên về tính thụ động, chưa khuyến khích người học tư duy phản biện, phân tích và sáng tạo nội dung học tập (Nguỵ Thị Xuân Hợi, 2024).

Sự khác biệt giữa các khối lớp cũng phản ánh mục tiêu sử dụng công cụ AI thay đổi theo nhu cầu học tập. HS khối 12 có tỉ lệ sử dụng cao nhất (64,3%), chủ yếu phục vụ ôn tập và chuẩn bị kỳ thi THPT, trong khi HS khối 10 và 11 có xu hướng dùng để hiểu bài và kiểm tra đáp án. Điều này phù hợp với nhận định của Tondeur và cộng sự (2022) rằng việc tích hợp công nghệ vào dạy học thường chịu ảnh hưởng mạnh bởi mục tiêu và giai đoạn học tập của người học.

Từ góc độ sư phạm, kết quả cho thấy cần tăng cường vai trò định hướng của GV trong việc hướng dẫn HS khai thác DeepSeek AI một cách có mục tiêu, nhằm phát triển NL tư duy bậc cao. Việc ứng dụng DeepSeek AI trong dạy học nên được triển khai theo mô hình TPACK + AI, trong đó GV không chỉ sử dụng AI như công cụ hỗ trợ kỹ thuật, mà còn thiết kế hoạt động học tập nhằm phát triển NL công nghệ, NL số và tư duy phản biện cho HS (Holmes et al., 2023).

Đặc biệt, cần chú trọng yếu tố Explainable AI (XAI) – trí tuệ nhân tạo có khả năng giải thích cơ chế hoạt động – giúp HS hiểu và đánh giá thông tin mà AI tạo ra, từ đó hình thành khả năng phân tích, phản biện và tự điều chỉnh học tập. Khi đó, AI không chỉ là công cụ tra cứu mà trở thành đối tác nhận thức (cognitive partner) trong quá trình học tập.

Ngoài ra, sự đồng thuận cao của HS (82,2%) về lợi ích mà DeepSeek AI mang lại chứng tỏ công cụ này đã bước đầu đáp ứng nhu cầu học tập của thế hệ HS trong kỷ nguyên số. Tuy nhiên, như Nguỵ Thị Xuân Hợi (2024) chỉ ra, hiệu quả lâu dài của việc sử dụng AI trong giáo dục phụ thuộc vào NL hướng dẫn, phản biện và định hướng của GV. Do đó, việc đào tạo GV trong NL ứng dụng và kiểm chứng thông tin từ AI là điều kiện cần thiết để đảm bảo HS sử dụng công cụ này một cách an toàn, hiệu quả và có định hướng phát triển NL học tập suốt đời.

Tổng thể, kết quả nghiên cứu gợi mở rằng việc khai thác DeepSeek AI trong học tập Hóa học cần được tích hợp có chiến lược trong bối cảnh Chương trình Giáo dục phổ thông 2018, đặc biệt ở định hướng phát triển NL tự học, giải quyết vấn đề và tư duy phản biện. Khi được thiết kế phù hợp, công cụ AI như DeepSeek không chỉ giúp HS nâng cao hiệu quả học tập, mà còn trở thành phương tiện phát triển NL học tập bền vững trong thời đại chuyển đổi số.

Phần lớn HS sử dụng DeepSeek cho các mục đích mô tả/tìm kiếm nhanh (tra cứu, giải bài tập) mà chưa phát huy tư duy phản biện và NL tự học.

3.5. Đề xuất giải pháp tích hợp DeepSeek AI

Dựa trên kết quả nghiên cứu, việc tích hợp DeepSeek AI vào quá trình dạy và học nên được thực hiện theo định hướng phát triển NL HS, trong đó nhấn mạnh vai trò hướng dẫn của GV và kỹ năng sử dụng công cụ AI của HS.

Đối với HS: Cần tập trung phát triển kỹ năng tư duy phản biện và đặt câu hỏi thông qua việc sử dụng DeepSeek AI trong học tập. Ví dụ, HS có thể đặt các câu hỏi "vì sao" để phân tích cơ chế phản ứng hóa học hoặc kiểm chứng tính đúng sai của thông tin mà AI cung cấp. Ngoài ra, nên khuyến khích HS sử dụng DeepSeek AI trong các dự án học tập nhóm (như mô phỏng thí nghiệm hoặc phân tích dữ liệu hóa học), giúp HS rèn luyện kỹ năng hợp tác, sáng tạo và tự học.

Đối với GV: GV cần thiết kế bài giảng có tích hợp AI, trong đó yêu cầu HS sử dụng DeepSeek AI để phân tích, lập luận hoặc phản biện kết quả học tập. Song song đó, cần tổ chức tập huấn về kỹ năng viết prompt hiệu quả, giúp GV và HS khai thác AI đúng mục đích. GV đóng vai trò là người điều phối và định hướng sư phạm, chuyển từ vai trò truyền đạt kiến thức sang hướng dẫn, cố vấn và đánh giá NL tư duy của HS thông qua việc sử dụng công cụ AI.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã làm rõ thực trạng sử dụng DeepSeek AI trong học tập môn Hóa học tại Trường Phổ thông Thực hành Sư phạm – Trường Đại học An Giang, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh. Kết quả cho thấy 53,6% HS đã sử dụng DeepSeek AI, chủ yếu cho mục đích tra cứu kiến thức (82,2%) và giải bài tập (80,0%). DeepSeek AI được HS đánh giá là có tác động tích cực đến hứng thú học tập (82,2%), sự tự tin (84,4%), và kết quả học tập (75,6%). Tuy nhiên, việc HS chưa khai thác công cụ này để phát triển tư duy phản biện và NL phân tích cho thấy nguy cơ lệ thuộc vào AI nếu thiếu định hướng sư phạm phù hợp. Từ kết quả đó, nghiên cứu đề xuất mô hình tích hợp DeepSeek AI theo định hướng phát triển NL, nhấn mạnh vai trò của GV trong thiết kế và hướng dẫn hoạt động học tập có tương tác với AI. Cách tiếp cận này không chỉ góp phần thúc đẩy chuyển đổi số trong giáo dục, mà còn phù hợp với mục tiêu của Chương trình Giáo dục phổ thông 2018 trong việc phát triển NL tự học và NL số cho HS.

Nghiên cứu đồng thời đặt nền tảng cho việc ứng dụng trí tuệ nhân tạo trong dạy học Hóa học ở Việt Nam, mở ra hướng nghiên cứu mới trong đào tạo và đổi mới phương pháp dạy học. Các nghiên cứu tiếp theo cần mở rộng quy mô mẫu, so sánh hiệu quả giữa DeepSeek và các mô hình ngôn ngữ lớn (LLMs) khác, cũng như đánh giá tác động dài hạn của việc sử dụng AI đối với kỹ năng số và NL tự học của HS.

Lời cảm ơn. Nhóm tác giả xin cảm ơn Khoa Sư phạm, Trường Đại học An Giang, Ban Giám hiệu, giáo viên và học sinh tại Trường Phổ thông Thực hành Sư phạm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. DeepSeek AI (2025). DeepSeek-R1 Model Revolutionizes AI in Education. https://www.nasdaq.com/articles/deepseek-r1-model-revolutionizes-ai-education-leading-adoption-major.
2. DeepSeek Models in STEM Education: Capabilities, Applications and Challenges. (2025). https://www.researchgate.net/publication/389853878_DeepSeek_Models_in_STEM_Education_Capabilities_Applications_and_Challenges.
3. Diu, N. T. N., Hao, M. T., & Nguyen, T. T. (2025). Overview of AI applications in education in Vietnam. *TDMU Journal of Science – Social Sciences and Humanities*, 7(1), 31–42
4. Holmes, W. (2021). Artificial intelligence in education: Promises and implications for teaching and learning. OECD Publishing.
5. Jiang. S., McClure. J., Mao. H., Chen. J., Liu. Y. & Zhang. Y. (2024). Integrating Machine Learning and Color Chemistry: Developing a High-School Curriculum toward Real-World Problem-Solving. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.3c00589
6. Khoa Hóa học (2024). Hội thảo khoa học "Ứng dụng công nghệ AI trong dạy học hóa học". Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2. https://chem.hpu2.edu.vn/vi/tin-tuc-su-kien/hoi-thao-khoa-hoc-ung-dung-cong-nghe-ai-trong-day-hoc-hoa-hoc.
7. Luckin, R., Holmes, W., Griffiths, M., & Forcier, L. B. (2016). Intelligence unleashed: An argument for AI in education. Pearson Education.
8. Ngụy Thị Xuân Hợi (2024). Xây dựng quy trình sử dụng AI Chatbot dạy học Hóa học, Tạp chí Tâm lý Giáo dục, 30 (12) (2024) 45–53.
9. UNESCO (2021). Artificial intelligence and education: Guidance for policy-makers. UNESCO.
10. Zhao, C., & Chen, B. (2023). ICT in Education Can Improve Students' Achievements in Rural China: The Role of Parents, Educators and Authorities. Journal of Policy Modeling, 45, 320-344.

Study on the use of DeepSeek AI in Chemistry learning at high schools

Abstract. This study investigates the current situation and proposes pedagogical solutions for using DeepSeek AI to support high school students' learning in Chemistry at the Practice School of An Giang University, National University of Ho Chi Minh City. Using a mixed-methods approach, data from 84 students across grades 10–12 were analyzed through surveys and interviews. Results showed that 53,6% of students reported using DeepSeek AI; among them, 82,2% reported increased interest, 84,4% greater confidence, and 75,6% improved learning outcomes. However, most students use AI for information search or problem-solving, limiting critical thinking and self-directed learning. The paper proposes an AI-integrated instructional model where teachers guide and design meaningful AI-assisted learning experiences, aiming to develop students' capacity for self-directed learning.

Keywords: DeepSeek AI, high school students, chemistry learning, artificial intelligence, STEM education.

DOI: 10.15625/vap.2025.0125

Ứng dụng trí tuệ nhân tạo xây dựng học liệu điện tử trong dạy học chủ đề "Cấu tạo nguyên tử" - Hóa học 10 nhằm nâng cao hứng thú học tập cho học sinh

Chu Văn Tiềm[1*], Đào Thị Việt Anh[1], Nguyễn Thị Như Ngọc[2]

[1]*Trường ĐHSP Hà Nội 2, Xuân Hòa, Phú Thọ*

[2]*Trường THCS Văn Phú, Hà Nội*

[*]Email: *chuvantiem@hpu2.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Cuộc Cách mạng công nghiệp lần thứ tư với trọng tâm là trí tuệ nhân tạo (AI), dữ liệu lớn và chuyển đổi số đã tạo ra những biến đổi mạnh mẽ trong mọi lĩnh vực của đời sống xã hội, trong đó có giáo dục. Việc ứng dụng AI trong dạy học không chỉ góp phần đổi mới phương pháp và hình thức tổ chức dạy học mà còn mở ra cơ hội cá nhân hóa việc học, tăng cường tính trực quan, nâng cao hiệu quả và hứng thú học tập của học sinh (HS). Trong bối cảnh đó, Chương trình giáo dục phổ thông 2018 của Việt Nam được triển khai với định hướng phát triển phẩm chất và năng lực HS [1], đòi hỏi phải có sự đổi mới mạnh mẽ về phương pháp dạy và học dựa trên sự khai thác hiệu quả các nguồn học liệu số.

Hóa học là một môn khoa học vừa lí thuyết, vừa thực nghiệm, đòi hỏi HS không chỉ nắm vững các khái niệm và quy luật mà còn phải hình thành năng lực vận dụng kiến thức để giải thích hiện tượng tự nhiên. Tuy nhiên, thực tiễn dạy học Hóa học ở trường trung học phổ thông cho thấy nhiều nội dung có tính trừu tượng cao, đặc biệt là chủ đề "Cấu tạo nguyên tử" trong chương trình môn Hóa học 10. Đây là nội dung vừa mang tính nền tảng, vừa khó tiếp cận đối với HS, bởi các khái niệm như hạt nhân, electron, mức năng lượng, cấu hình electron,… đều tồn tại ở cấp độ vi mô và không thể quan sát trực tiếp [1]. Chính vì vậy, việc sử dụng phương pháp dạy học truyền thống dựa chủ yếu vào thuyết giảng và ghi nhớ máy móc thường chưa phát huy được tính tích cực, chủ động và hứng thú học tập của HS.

Các nghiên cứu quốc tế cho thấy AI đang trở thành động lực quan trọng trong đổi mới giáo dục. Garzón và cộng sự (2025) định nghĩa AI trong giáo dục là khả năng của máy móc thu thập tri thức và đưa ra quyết định bằng thuật toán mô phỏng quá trình nhận thức của con người, theo họ AI được tiếp cận từ hai góc độ lý thuyết - kiến tạo và kết nối nhằm tạo ra môi trường học tập tương tác, giúp HS kiến tạo kiến thức thông qua hợp tác và liên kết [2]. Báo cáo của Bộ Giáo dục Hoa Kỳ (2023) nhấn mạnh AI có thể cá nhân hóa quá trình học, nhưng vẫn cần giáo viên (GV) định hướng để duy trì động lực và điều chỉnh cảm xúc của người học [3]. Nhiều nghiên cứu cũng cho thấy việc tích hợp học liệu số và công cụ AI vào phương pháp dạy học dự án giúp học sinh đạt thành tích cao hơn và duy trì động lực học tập so với phương pháp truyền thống [4-5].

Các nghiên cứu khác tập trung vào việc ứng dụng AI hỗ trợ xây dựng học liệu số. Chassignol và Chen & Xie chứng minh AI giúp tạo mô phỏng và video tương tác để HS hiểu sâu các khái niệm trừu tượng [6]; Feldman Maggor (2024) đã chỉ rằng để khai thác công cụ tạo sinh như ChatGPT, GV phải nắm vững kỹ năng thiết lập câu lệnh (prompt) và nhận thức được các rủi ro như thiên lệch dữ liệu, họ đề xuất mở rộng khung TPACK để bổ sung các năng lực liên quan tới AI [7]. Song song với những lợi ích đó, nhiều báo cáo cảnh báo AI vẫn chỉ là "xấp xỉ thực tế", việc lạm dụng thiết bị số có thể làm phân tán sự chú ý của HS [8].

Ở Việt Nam, các nghiên cứu về ứng dụng AI trong giáo dục đang ở giai đoạn khởi đầu, một số tác giả đã thử nghiệm AI để xây dựng ngân hàng câu hỏi hoặc thiết kế bài giảng, nhưng chưa có nghiên cứu thực nghiệm chi tiết để đánh giá hiệu quả của HLĐT do AI hỗ trợ xây dựng. Ngoài ra, nghiên cứu nhằm nâng cao hứng thú học tập cho HS đã được quan tâm, tuy nhiên chủ yếu dừng lại ở khảo sát mức độ yêu thích môn học hoặc thái độ học tập của HS [10], [11]. Hiện chưa có nhiều nghiên cứu tập trung phân tích trực tiếp mối quan

hệ giữa AI - HLĐT - hứng thú học tập trong dạy học hóa học, đặc biệt là với những chủ đề có tính trừu tượng cao như "Cấu tạo nguyên tử".

Xuất phát từ thực tiễn đó, nghiên cứu này tập trung vào việc ứng dụng AI để xây dựng HLĐT trong dạy học chủ đề "Cấu tạo nguyên tử" - Hóa học 10. Kết quả nghiên cứu kỳ vọng sẽ cung cấp những luận cứ khoa học và minh chứng thực tiễn cho việc khai thác AI trong đổi mới dạy học hóa học ở trường phổ thông.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Nghiên cứu này sử dụng kết hợp các phương pháp nghiên cứu sau:

Phương pháp nghiên cứu lý thuyết được sử dụng để tổng quan và phân tích các công trình khoa học trong và ngoài nước liên quan đến vấn đề nghiên cứu. Trên cơ sở đó, nghiên cứu đề xuất quy trình thiết kế HLĐT với sự hỗ trợ của AI trong dạy học chủ đề "Cấu tạo nguyên tử" - Hóa học 10.

Phương pháp nghiên cứu thực tiễn được triển khai thông qua quá trình xin ý kiến chuyên gia và thực nghiệm sư phạm nhằm đánh giá tính phù hợp, hiệu quả của các HLĐT được thiết kế. Theo đó, 15 chuyên gia là các GV dạy học môn Hóa học ở trường phổ thông được lấy ý kiến để đánh giá chất lượng các HLĐT. Sau khi tổng hợp và phân tích các ý kiến góp ý của chuyên gia, chúng tôi tiến hành chỉnh sửa các HLĐT và tổ chức thực nghiệm sư phạm tại Trường THPT Xuân Hòa (Phú Thọ) trong năm học 2023-2024 với sự tham gia của 40 HS lớp 10A1 (lớp thực nghiệm) và 40 HS lớp 10A2 (lớp đối chứng). Ở lớp thực nghiệm, GV sử dụng bộ HLĐT được thiết kế với sự hỗ trợ của AI (sơ đồ tư duy, video, trò chơi, câu hỏi trắc nghiệm,...), trong khi lớp đối chứng vẫn dạy học theo phương pháp truyền thống.

Công cụ thu thập dữ liệu bao gồm: (1) Phiếu hỏi xin ý kiến chuyên gia; (2) Phiếu tự đánh giá theo tiêu chí về mức độ hứng thú học tập của HS trước và sau khi dạy học có sử dụng HLĐT.

Phương pháp phân tích dữ liệu: Kết quả thực nghiệm được xử lý bằng thống kê mô tả và so sánh. Sự thay đổi về mức độ hứng thú học tập của HS được phân tích dựa trên số liệu từ phiếu khảo sát, từ đó xác định tính khả thi và hiệu quả của việc ứng dụng AI để thiết kế HLĐT trong dạy học chủ đề "Cấu tạo nguyên tử" nhằm nâng cao hứng thú học tập cho HS.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Lí thuyết về học liệu điện tử

3.1.1. Khái niệm

Theo [12] HLĐT là "tập hợp các phương tiện điện tử phục vụ dạy và học, bao gồm: sách giáo trình, sách giáo khoa, tài liệu tham khảo, bài kiểm tra đánh giá, bản trình chiếu, bảng dữ liệu, các tệp âm thanh, hình ảnh, video, bài giảng điện tử, phần mềm dạy học, thí nghiệm ảo,..." So với học liệu truyền thống, HLĐT có một số lợi ích, đặc điểm nổi trội như: Tính đa dạng, tính động, tính cập nhật,...

3.1.2. Phân loại học liệu điện tử

Có thể phân loại HLĐT dựa trên những cơ sở khác nhau như hình thức thể hiện, mức độ tương tác, mục đích sử dụng trong dạy học, công nghệ tích hợp. Trong nghiên cứu này, chúng tôi xác định cách phân loại HLĐT dựa vào hình thức thể hiện của học liệu. Theo đó, HLĐT được chia thành các loại sau đây:

- Văn bản điện tử (E-texts): Giáo trình số, tài liệu tham khảo, bài giảng điện tử, e-book,...
- Hình ảnh: Sơ đồ, biểu đồ, infographic, hình minh họa 2D/3D,...
- Âm thanh: Bài giảng thu âm, podcast, bản thuyết minh,...
- Video: Video thí nghiệm, video minh họa khái niệm, bài giảng ghi hình.
- Mô phỏng - hoạt hình: Mô phỏng thí nghiệm, mô hình phân tử, quá trình hóa học,...
- Học liệu đa phương tiện (multimedia): Sự kết hợp nhiều dạng trên trong cùng một sản phẩm.

3.1.3. Vai trò của học liệu điện tử trong dạy học hóa học

Hóa học là môn khoa học vừa lí thuyết, vừa thực nghiệm, nhiều nội dung như cấu tạo nguyên tử, bảng tuần hoàn hay liên kết hoá học,... khá trừu tượng và khó tiếp cận. Vì vậy, việc khai thác HLĐT có ý nghĩa đặc biệt trong việc hỗ trợ quá trình nhận thức và tạo hứng thú cho HS. HLĐT giúp trực quan hóa kiến thức bằng hình ảnh, video, mô phỏng và thí nghiệm ảo; cung cấp các bài tập, trò chơi và hoạt động tương tác kèm phản hồi tức thì; cho phép HS luyện thao tác và quan sát hiện tượng trong môi trường an toàn trước khi vào phòng thí nghiệm; hỗ trợ GV thiết kế bài học sinh động, quản lý và đánh giá hiệu quả; đồng thời tạo điều kiện học tập linh hoạt mọi lúc, mọi nơi qua các nền tảng trực tuyến.

Như vậy, HLĐT không chỉ giúp nâng cao khả năng nhận thức của HS mà còn góp phần hình thành thái độ học tập tích cực, khơi gợi hứng thú và phát triển năng lực vận dụng kiến thức cho HS.

3.2. Công nghệ trí tuệ nhân tạo

3.2.1. Khái niệm trí tuệ nhân tạo

AI, viết tắt của Artificial Intelligence (trí tuệ nhân tạo), là một ngành khoa học máy tính tập trung vào việc tạo ra các hệ thống, phần mềm hoặc máy móc có khả năng mô phỏng trí thông minh của con người. Những hệ thống này có thể thực hiện các nhiệm vụ yêu cầu sự hiểu biết, học hỏi, suy luận, hoặc ra quyết định, tương tự như cách con người làm.

3.2.2. Vai trò của AI trong thiết kế học liệu điện tử

AI có vai trò quan trọng trong việc hỗ trợ GV thiết kế HLĐT hiện đại, nhanh chóng. Cụ thể:

Trực quan hóa và mô phỏng: AI giúp tạo ra nhanh chóng các hình ảnh, video, mô phỏng thí nghiệm ảo về cấu trúc phân tử, trạng thái vật chất hay phản ứng hóa học, từ đó làm rõ các khái niệm trừu tượng và khó.

Tự động hóa kiểm tra, đánh giá: AI có thể sinh câu hỏi, đề trắc nghiệm, chấm điểm trực tuyến, phân tích kết quả, cung cấp phản hồi chi tiết cho HS và đảm bảo tính khách quan.

Hỗ trợ thiết kế bài giảng: Các công cụ như ChatGPT, Gemini,... hỗ trợ tạo nội dung, soạn câu hỏi, gợi ý cấu trúc bài giảng logic, giúp GV tiết kiệm thời gian và tập trung vào việc tổ chức hoạt động học tập cho HS.

Tăng cường tương tác và sáng tạo: AI hỗ trợ tạo trò chơi, câu hỏi trực tuyến, mô phỏng thực tế ảo (VR/AR), tạo môi trường học tập sinh động, kích thích tư duy sáng tạo và năng lực giải quyết vấn đề của HS.

Như vậy, AI không chỉ là công cụ công nghệ mà còn là "trợ lý số" giúp GV đổi mới phương pháp dạy học, nâng cao hiệu quả và chất lượng học tập cho HS.

3.3. Hứng thú học tập

3.3.1. Khái niệm

Hứng thú học tập là trạng thái tích cực của người học trong quá trình học, biểu hiện qua sự quan tâm, chú ý cao độ, cảm xúc tích cực và mong muốn khám phá, tương tác sâu với nội dung học tập. Nó vừa là trạng thái "tại chỗ" (khi người học đang học) vừa có thể trở thành xu hướng ổn định theo thời gian nếu được nuôi dưỡng.

3.3.2. Các biểu hiện hứng thú học tập của học sinh

Hứng thú học tập của HS được thể hiện trên ba phương diện chính:

Nhận thức: HS ý thức được ý nghĩa của môn học đối với bản thân và đời sống, tiếp thu kiến thức chủ động, đồng thời hiểu rõ nguyên nhân khiến mình yêu thích môn học (nội dung hấp dẫn, phương pháp lôi cuốn, sự liên hệ thực tiễn,…).

Xúc cảm: Thể hiện cảm xúc tích cực như vui vẻ, mong đợi, hào hứng trong giờ học và cảm giác tiếc nuối khi kết thúc tiết học; ở mức độ cao hơn có thể phát triển thành niềm say mê sâu sắc.

Hành vi: Được biểu hiện qua sự chủ động, tích cực và sáng tạo trong học tập, nỗ lực vượt khó, tích cực tham gia thảo luận, nghiên cứu và các hoạt động học tập trong và ngoài lớp.

3.4. Xây dựng học liệu điện tử trong dạy học chủ đề "Cấu tạo nguyên tử" - Hóa học 10 nhằm nâng cao hứng thú học tập cho học sinh

3.4.1. Quy trình thiết kế học liệu điện tử với sự hỗ trợ của AI

Việc thiết kế HLĐT phục vụ dạy học với sự hỗ trợ của AI cần được thực hiện qua các bước được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Quy trình thiết kế học liệu điện tử với sự hỗ trợ của AI

Quy trình	Yêu cầu cụ thể	Hỗ trợ của AI
Bước 1: Xác định mục tiêu bài học	Làm rõ mục tiêu cụ thể về kiến thức cốt lõi, năng lực và phẩm chất mà HS cần đạt được sau bài học.	Sử dụng một số công cụ AI như: ChatGPT, Gemini,... để xác định mục tiêu bài học.
Bước 2: Phân tích đặc điểm nội dung và đối tượng HS	- Xác định các nội dung học tập có tính chất phức tạp, trừu tượng, khó hình dung. - Phân tích sở thích và phong cách học tập của HS.	Sử dụng một số công cụ AI như: ChatGPT, Gemini,... để xác định các nội dung có thể khai thác thiết kế HLĐT tạo hứng thú học tập cho HS.
Bước 3: Lựa chọn loại hình HLĐT và công cụ hỗ trợ	- Lựa chọn các loại HLĐT phù hợp như: hình ảnh, video mô phỏng thí nghiệm, trò chơi tương tác, bài kiểm tra trực tuyến,... - Lựa chọn được các công cụ hỗ trợ thiết kế HLĐT.	- Sử dụng một số công cụ AI như ChatGPT, Copilot, Gemini,... để tạo nội dung học tập (thiết kế kịch bản, nội dung học tập, câu hỏi, gợi ý hoạt động, tóm tắt hoặc mở rộng kiến thức,...). - Sử dụng một số công cụ AI như: Agnes-ai, Canva, Generatoraivideo, Aistudio google, Phet, Labster, Educaplay, Xmind.ai... để thiết kế bài giảng điện tử, hình ảnh, video, mô phỏng thí nghiệm, trò chơi, bài tập trực tuyến,...
Bước 4: Xây dựng HLĐT	Tiến hành xây dựng các HLĐT đảm bảo tính mục tiêu, tính khoa học, tính sư phạm, trực quan, dễ khai thác sử dụng,... và hấp dẫn đối với HS.	
Bước 5: Tổ chức thử nghiệm và thu thập phản hồi	Thử nghiệm học liệu trong dạy học ở quy mô nhỏ. Quan sát HS và thu thập ý kiến từ người học để đánh giá mức độ hiệu quả, sự hứng thú của HS với HLĐT.	Sử dụng một số công cụ AI như: ChatGPT, Gemini,... để hỗ trợ thống kê, phân tích các kết quả thử nghiệm.
Bước 6: Điều chỉnh và hoàn thiện	Trên cơ sở các phản hồi đã thu được GV tiến hành chỉnh sửa tư liệu (nội dung, hình thức, tương tác,…) để hoàn thiện và sử dụng chính thức trong dạy học.	Sử dụng một số công cụ AI như Agnes-ai, Canva, Generatoraivideo, Aistudio google, Phet, Labster, Educaplay,... để chỉnh sửa và hoàn thiết HLĐT đã xây dựng.

3.4.2. Minh họa thiết kế học liệu điện tử với sự hỗ trợ của AI

Dựa trên quy trình xây dựng HLĐT với sự hỗ trợ của AI nói trên, chúng tôi thực hiện xây dựng các HLĐT sử dụng trong dạy học chủ đề "Cấu tạo nguyên tử" - Hóa học 10. Dưới đây là minh họa đối với Bước 4 trong quy trình trên khi xây dựng một số dạng học liệu cụ thể:

a) Xây dựng hình ảnh

Với sự hỗ trợ của AI , GV có thể xây dựng hình ảnh một cách nhanh chóng, hấp dẫn như: sơ đồ tư duy, mô hình nguyên tử 2D/3D, sơ đồ phân bố electron, biểu đồ mức năng lượng, infographic,... Có thể sử dụng nhiều công cụ AI để dây dựng hình ảnh, dưới đây chúng tôi xin giới thiệu cách sử dụng ChatGPT và Xmind.ai để xây dựng sơ đồ tư duy hệ thống kiến thức của một bài học, ví dụ Bài 1 "Thành phần của nguyên tử".

- Bước 1: Chuẩn bị dữ liệu

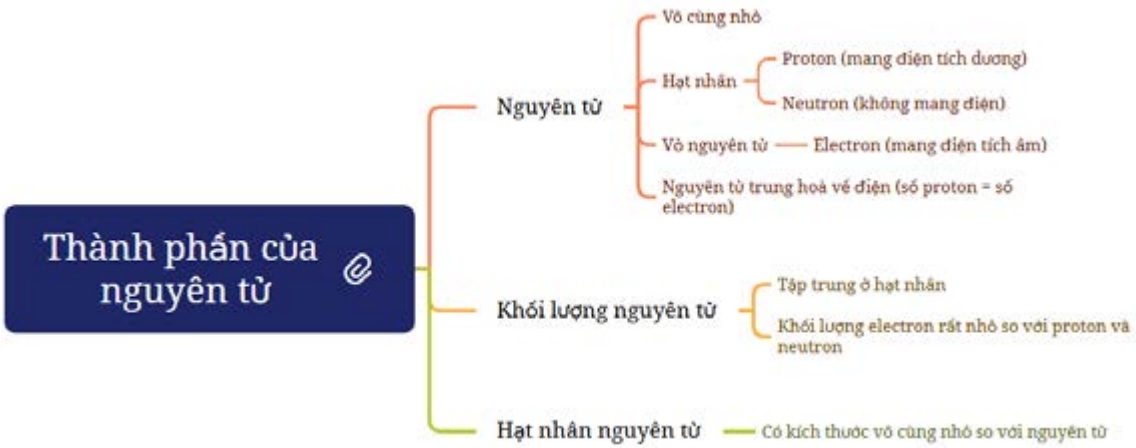
GV cần cung cấp cho ChatGPT một số dữ liệu như: Yêu cầu cần đạt, file sách giáo khoa về bài học.

- Bước 2: Cung cấp dữ liệu và viết câu lệnh cho ChatGPT

Gửi file dữ liệu đã chuẩn bị cho ChatGPT và viết câu lệnh như sau: "Nhận diện nội dung trong file được cung cấp và lọc ra các khái niệm/đơn vị kiến thức cốt lõi. Từ đó, hãy hệ thống hóa kiến thức của nội dung này, gạch đầu dòng ngắn gọn các kiến thức tương ứng liên quan". Sau đó, GV có thể yêu cầu ChatGPT ghi nội dung kiến thức cốt lõi của bài học vào file word bằng cách sử dụng bổ sung câu lệnh: "Hãy ghi nội dung trên vào file .docx".

- Bước 3: Rà soát phản hồi của AI và chỉnh sửa thông tin

Dựa trên phản hồi của ChatGPT, GV thực hiện rà soát và chỉnh sửa để hoàn thiện thành một bản hệ thống hóa kiến thức cho bài học. Để trực quan hóa, GV có thể sử dụng file.docx kết hợp với ứng dụng Xmind.ai để tạo sơ đồ tư duy một cách nhanh chóng như Hình 1 dưới đây:



Hình 1. Sơ đồ tư duy hệ thống kiến thức bài học "Thành phần của nguyên tử"

b) Xây dựng video

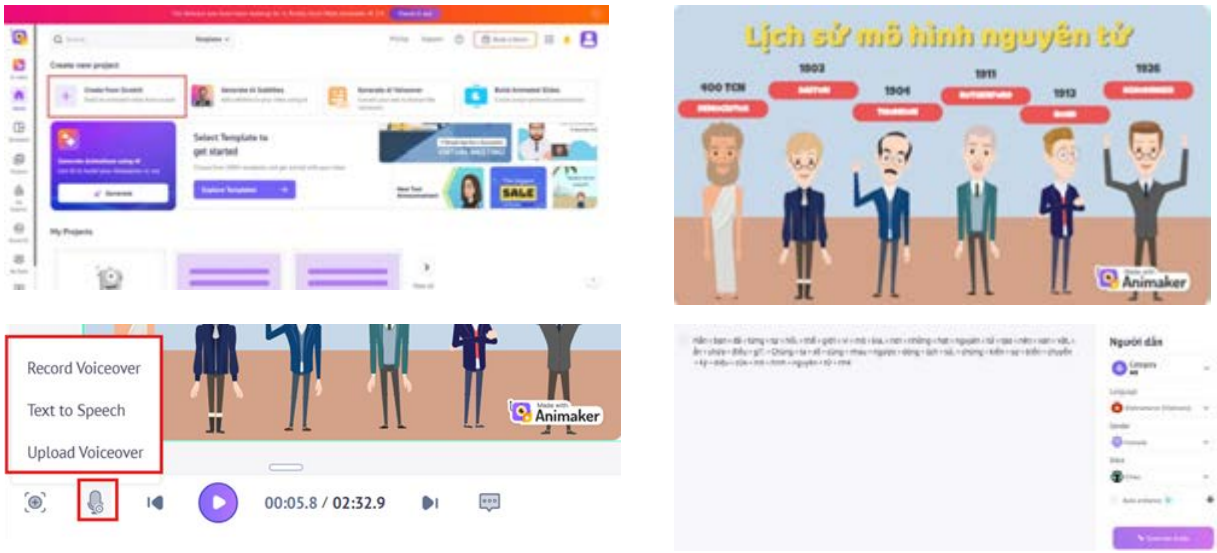
Video là một dạng HLĐT có ưu thế trong việc tái hiện tiến trình, sự kiện hoặc hiện tượng hóa học một cách trực quan, sinh động. Đối với chủ đề "Cấu tạo nguyên tử", việc sử dụng video giúp HS hình dung sự phát triển của nghiên cứu về cấu tạo của nguyên tử qua các giai đoạn lịch sử, hoặc quan sát quá trình chuyển động của electron trong các quỹ đạo, từ đó nâng cao khả năng ghi nhớ và hứng thú học tập. Có thể sử dụng nhiều công cụ AI để xây dựng video dạy học. Chúng tôi xin giới thiệu quy trình xây dựng video bằng Gemini, Animaker, Text-to-Speech AI.

Bước 1: Xây dựng kịch bản bằng Gemini (hoặc công cụ AI tạo nội dung khác):

GV nhập yêu cầu (prompt) về nội dung cần xây dựng, ví dụ "Tạo kịch bản video minh họa lịch sử phát triển mô hình nguyên tử: Dalton - Thomson - Rutherford - Bohr - Hiện đại". AI sẽ gợi ý kịch bản sơ bộ, GV rà soát và chỉnh sửa để đảm bảo tính khoa học và phù hợp với mục tiêu bài học.

Bước 2: Dựng video bằng Animaker (hoặc công cụ tương tự):

Tải kịch bản lên nền tảng, lựa chọn phông nền, nhân vật, biểu cảm, chèn văn bản, hình ảnh, lồng tiếng (Text-to-Speech AI), đồng thời căn chỉnh thời gian các cảnh quay (Chi tiết các bước làm xem tại: https://byvn.net/wVHg).



Hình 2. Một số hình ảnh minh họa trong thiết kế video

Bước 3: Hoàn thiện và xuất video

GV xem lại toàn bộ sản phẩm, tinh chỉnh chi tiết, sau đó xuất video dưới định dạng phù hợp để tích hợp vào bài giảng (Xem video tại: https://byvn.net/sRM9).

c) Xây dựng trò chơi học tập trực tuyến

Trò chơi học tập trực tuyến là một hình thức HLĐT giàu tính tương tác, giúp HS tham gia tích cực vào hoạt động học tập, đồng thời tạo động lực, hứng thú và phát triển năng lực tự học. Với chủ đề *"Cấu tạo nguyên tử"*, việc sử dụng trò chơi vừa giúp củng cố kiến thức cơ bản, vừa tạo không khí học tập sôi nổi. Có thể sử dụng nhiều công cụ để xây dựng các trò chơi học tập trực tuyến, dưới đây chúng tôi xin giới thiệu cách xây dựng trò chơi học trực tuyến bằng Gemini và Blooket. Các bước thực hiện cụ thể như sau (Xem chi tiết tại: https://byvn.net/JIsH):

Bước 1: Tạo nội dung câu hỏi bằng Gemini: GV tải tài liệu của bài học lên và nhập lệnh yêu cầu AI sinh 10 câu hỏi trắc nghiệm. Sau đó rà soát, chỉnh sửa để đảm bảo tính chính xác và phù hợp với mục tiêu dạy học.

Bước 2: Thiết kế trò chơi trên Blooket: Tạo tài khoản, nhập câu hỏi và đáp án đã biên soạn vào hệ thống, chọn hình thức trò chơi phù hợp (ví dụ: *Classic, Gold Quest*).

Bước 3: Tổ chức trò chơi cho HS: GV khởi tạo phòng chơi, chia sẻ mã truy cập hoặc QR code, HS tham gia trực tiếp trên thiết bị cá nhân.

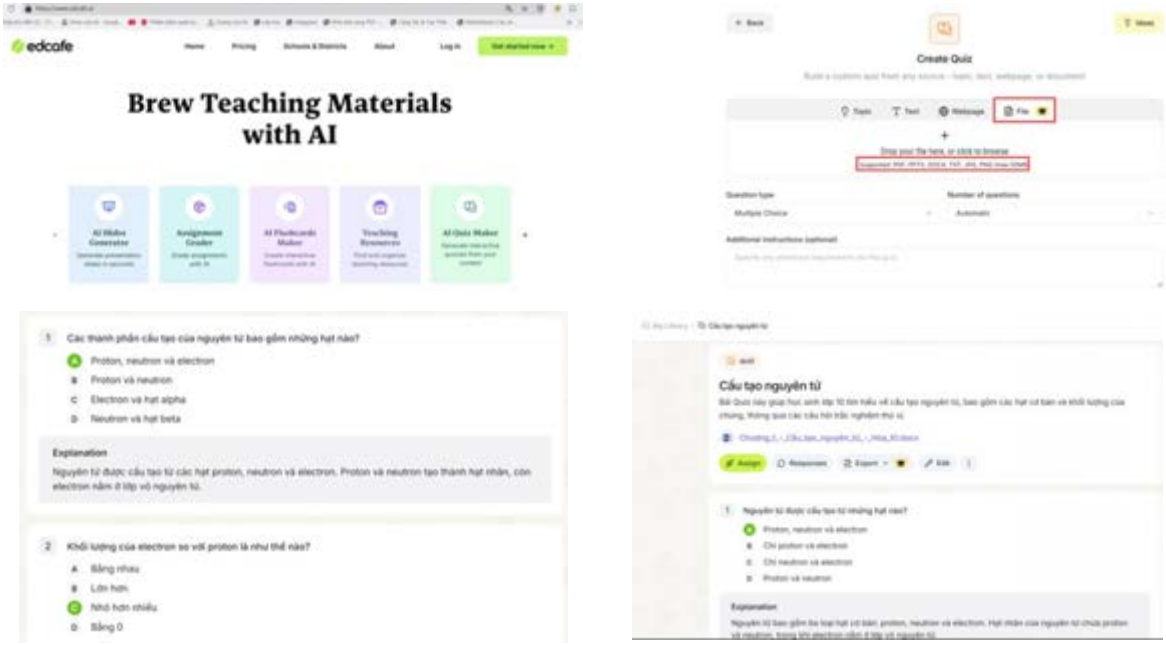
Ví dụ minh họa (Xem chi tiết tại: https://byvn.net/xCkf).

d) Xây dựng bài tập tương tác trực tuyến

Bài tập tương tác trực tuyến không chỉ giúp HS tự kiểm tra mức độ nắm vững kiến thức mà còn mang lại phản hồi tức thì, hỗ trợ việc điều chỉnh cách học. Ứng dụng AI trong xây dựng dạng học liệu này góp phần tiết kiệm thời gian cho GV, đồng thời tăng tính khách quan và hứng thú trong kiểm tra, đánh giá. Có thể sử dụng nhiều công cụ AI để xây dựng bài tập tương tác trực tuyến, dưới đây chúng tôi xin giới thiệu cách xây dựng bài tập tương tác trực tuyến bằng Educafe AI. Các bước thực hiện cụ thể như sau (Xem chi tiết tại: https://byvn.net/0BP8):

Bước 1: Truy cập https://www.edcafe.ai/, khởi tạo bài tập bằng cách tải tệp có sẵn hoặc yêu cầu AI tự động sinh câu hỏi dựa trên chủ đề.

Bước 2: Tùy chỉnh nội dung: Chọn loại câu hỏi, số lượng, yêu cầu kèm theo (trình độ HS, ngôn ngữ đầu ra). Ví dụ: tạo 10 câu hỏi trắc nghiệm cho chủ đề *"Cấu tạo nguyên tử – Hóa học 10"*.



Hình 3. Một số hình ảnh minh họa trong thiết kế video

Bước 3: Chỉnh sửa, hoàn thiện và chia sẻ: Lưu bài tập, sau đó chọn "Assign" để nhận link hoặc mã QR gửi cho HS. HS đăng nhập, làm bài và nhận phản hồi tự động sau khi nộp.

Ví dụ minh họa (Xem chi tiết tại: https://byvn.net/21MS).

3.5. Thiết kế kế hoạch bài dạy sử dụng học liệu điện tử nhằm nâng cao hứng thú học tập cho HS

Bảng 2. Tiến trình tổ chức dạy học với sự hỗ trợ của HLĐT nhằm nâng cao hứng thú học tập của HS

Giai đoạn	Hoạt động của GV	Hoạt động của HS	Vai trò của HLĐT
1. Ở nhà	- Giao nhiệm vụ, cung cấp đường dẫn hoặc tệp HLĐT. - Hướng dẫn cách khai thác. - Đưa ra tiêu chí đánh giá.	- Tự nghiên cứu nội dung qua hình ảnh, video, mô phỏng, bài tập trực tuyến. - Ghi chép, chuẩn bị câu hỏi.	- Trực quan hóa kiến thức trừu tượng. - Kích thích sự tò mò, tạo hứng thú ban đầu cho việc học.
2. Trên lớp	- Giới thiệu HLĐT và giao nhiệm vụ cụ thể. - Tổ chức làm việc cá nhân/nhóm. - Điều hành báo cáo, thảo luận. - Nhận xét, tổng hợp và củng cố kiến thức.	- Khai thác HLĐT để giải quyết nhiệm vụ. - Báo cáo kết quả, tham gia thảo luận. - Rút ra kết luận và vận dụng kiến thức.	- Tăng tính trực quan, hấp dẫn của bài học. - Khuyến khích HS tham gia tích cực, hợp tác và phản biện. - Góp phần duy trì hứng thú học tập trong suốt tiến trình.

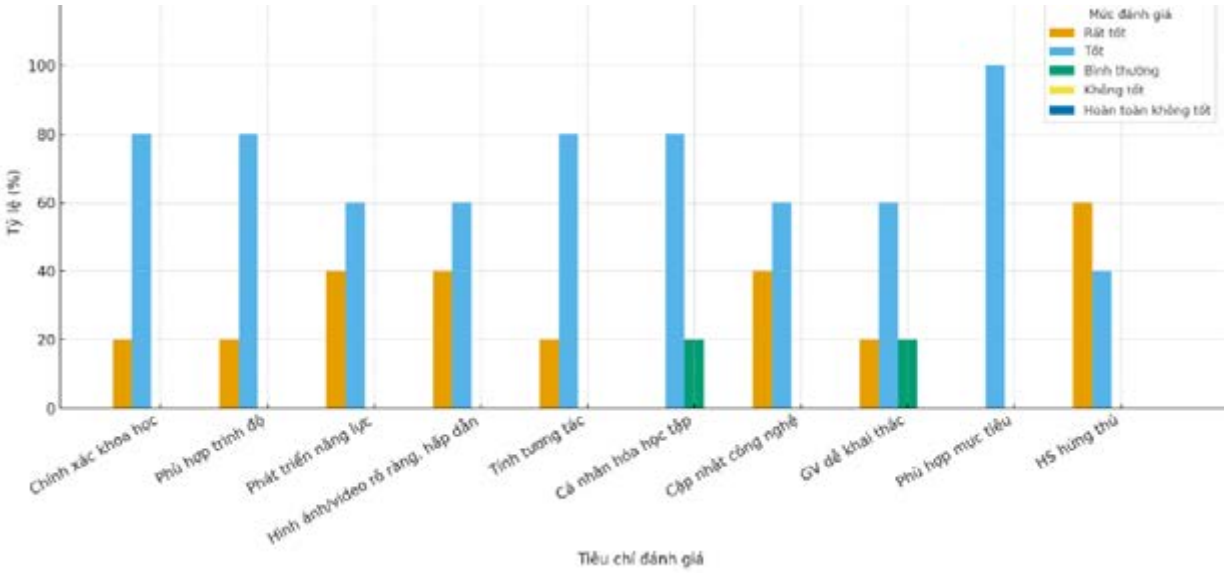
Để đánh giá vai trò của HLĐT trong tổ chức dạy học, đặc biệt là khả năng nâng cao hứng thú học tập cho HS, chúng tôi đã xây dựng tiến trình dạy học với sự hỗ trợ của HLĐT theo hai giai đoạn: tự học ở nhà và học tập trên lớp. Trong giai đoạn tự học, HLĐT với hình ảnh, video, mô phỏng đã tạo sự tò mò, giúp HS chủ động tiếp cận kiến thức trước khi đến lớp. Trong giai đoạn học tập trên lớp, HLĐT phát huy tác dụng ở việc

tạo ra các hoạt động tương tác, khuyến khích HS tham gia thảo luận, hợp tác nhóm và trình bày kết quả. Tiến trình này được khái quát trong Bảng 2.

3.6. Thực nghiệm sư phạm đánh giá chất lượng và hiệu quả của việc sử dụng học liệu điện tử trong dạy học chủ đề "Cấu tạo của nguyên tử" nhằm nâng cao hứng thú học tập cho học sinh

3.6.1. Kết quả khảo sát ý kiến chuyên gia về chất lượng học liệu điện tử

Để đảm bảo tính khách quan và độ tin cậy của các HLĐT được xây dựng, chúng tôi đã tiến hành xin ý kiến chuyên gia của 15 GV có kinh nghiệm dạy học ở trường THPT. GV được yêu cầu đánh giá các học liệu dựa trên 10 tiêu chí như: độ chính xác khoa học, mức độ phù hợp với trình độ HS, khả năng phát triển phẩm chất và năng lực, mức độ sinh động và tính tương tác của hình ảnh/video, cũng như khả năng cá nhân hoá việc học,.... Mục đích của việc xin ý kiến chuyên gia này là thu thập phản hồi từ những người trực tiếp giảng dạy để xác định điểm mạnh và điểm cần cải thiện của học liệu, qua đó hoàn thiện sản phẩm trước khi áp dụng rộng rãi. Kết quả khảo sát được trình bày chi tiết trong biểu đồ Hình 4:



Hình 4. Kết quả khảo sát ý kiến chuyên gia về chất lượng HLĐT

Kết quả khảo sát GV (Hình 4) về bộ HLĐT cho thấy chất lượng học liệu được đánh giá cao: 26% ý kiến xếp loại "Rất tốt" và 70% xếp loại "Tốt", không có đánh giá "Không tốt". Tất cả chuyên gia đều cho rằng nội dung học liệu chính xác về mặt khoa học, phù hợp với trình độ HS và bám sát mục tiêu chương trình; 40% đánh giá "Rất tốt" và 60% "Tốt" về khả năng phát triển phẩm chất, năng lực HS. Các tiêu chí về hình ảnh/video rõ ràng, tính tương tác và cập nhật công nghệ mới (AI, mô phỏng, AR/VR) cũng nhận được 40-60% đánh giá "Rất tốt", khẳng định rằng tư liệu không chỉ đúng về nội dung mà còn hấp dẫn và hiện đại, giúp HS hứng thú và tham gia tích cực. Tuy nhiên, vẫn còn 20% ý kiến cho rằng khả năng cá nhân hóa việc học và dễ khai thác, chỉnh sửa học liệu của GV chỉ ở mức bình thường, cho thấy cần có những điều chỉnh để các học liệu đảm bảo tính thích ứng với tốc độ học của từng HS và tối ưu khả năng khai thác sử dụng cho GV. Như vậy, kết quả khảo sát khẳng định tính khả thi và hiệu quả sư phạm của học liệu, đồng thời chỉ ra các hướng cải tiến quan trọng để nâng cao sự linh hoạt và hỗ trợ tốt hơn cho cả GV và HS trong quá trình dạy học.

3.6.2. Kết quả phiếu tự đánh giá hứng thú học tập của học sinh khi học tập với học liệu điện tử

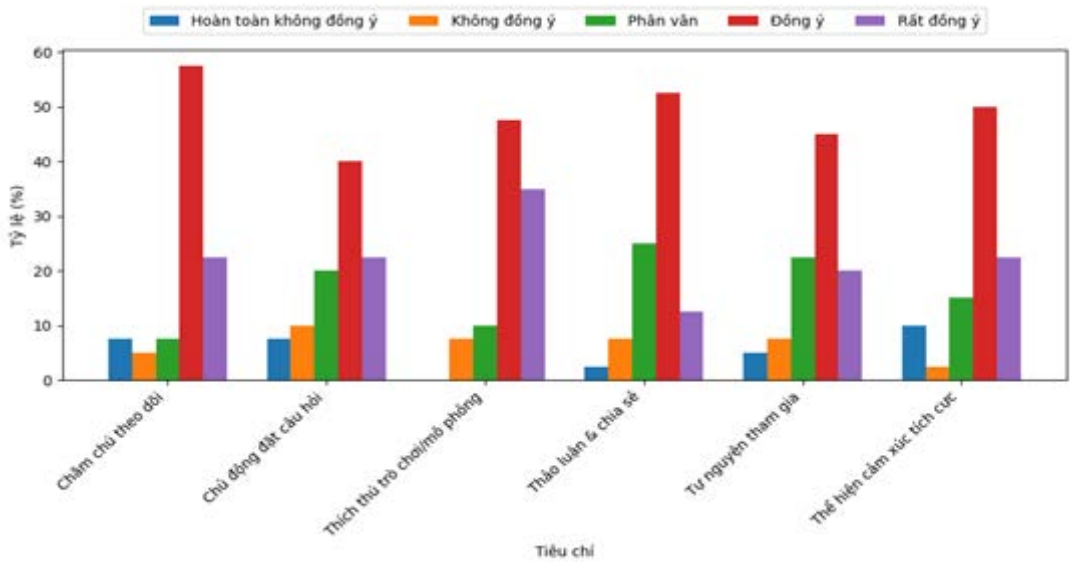
Để đánh giá mức độ hứng thú của HS trong quá trình học tập chủ đề "Cấu tạo nguyên tử" với sự hỗ trợ của HLĐT, chúng tôi sử dụng phiếu tự đánh giá của HS lớp thực nghiệm đối với 06 tiêu chí phản ánh sự tập

trung, tính chủ động, cảm xúc và mức độ tham gia của học sinh khi sử dụng HLĐT; các mức độ đánh giá được thể hiện trong Bảng 3 dưới đây:

Bảng 3. Tiêu chí đánh giá hứng thú học tập của HS khi học tập với HLĐT

STT	Tiêu chí	Mức độ				
		Rất đồng ý	Đồng ý	Phân vân	Không đồng ý	Hoàn toàn không đồng ý
1	Chăm chú theo dõi HLĐT					
2	Chủ động đặt câu hỏi liên quan đến nội dung bài học được đề cập tới trong HLĐT					
3	Thích thú khi tham gia các hoạt động học bằng các HLĐT					
4	Tích cực sử dụng HLĐT để tham gia các hoạt động thảo luận, chia sẻ					
5	Tự nguyện tham gia các nhiệm vụ học tập liên quan đến HLĐT					
6	Thể hiện cảm xúc tích cực qua lời nói và hành động					

Kết quả phiếu tự đánh giá theo tiêu chí của HS khi học tập với HLĐT được chúng tôi trình bày trong biểu đồ Hình 5 dưới đây:



Hình 5. Kết quả phiếu tự đánh giá theo tiêu chí hứng thú học tập của HS khi học tập với HLĐT

Dựa trên phiếu tự đánh giá của HS, có thể thấy phần lớn các em đã thể hiện thái độ tích cực đối với việc học bằng HLĐT. Có khoảng 70% trở lên HS chọn mức "Đồng ý" hoặc "Rất đồng ý" ở các tiêu chí, điều đó cho thấy HLĐT thu hút sự chú ý, tạo hứng thú và khuyến khích các em tham gia vào bài học. Đặc biệt, 82,5% HS tỏ ra rất thích thú khi tham gia trò chơi hoặc mô phỏng; 80% chăm chú theo dõi học liệu, chứng tỏ yếu tố trực quan - tương tác của tài liệu số có tác dụng rõ rệt.

Tuy vậy, kết quả cũng chỉ ra một số điểm còn hạn chế. Chỉ khoảng 62,5% HS chủ động đặt câu hỏi và 65% tự nguyện tham gia các nhiệm vụ học tập, trong khi tỷ lệ phân vân hoặc không đồng ý ở các tiêu chí này cao hơn các tiêu chí khác. Có 25% HS chưa tích cực trong việc thảo luận và chia sẻ khi sử dụng HLĐT, và 12,5% bày tỏ thái độ không hài lòng hoặc chưa thoải mái. Những con số này cho thấy cần tăng cường các hoạt động khuyến khích HS đặt câu hỏi, nêu ý kiến và tham gia sâu vào nhiệm vụ học tập khi sử dụng HLĐT, đồng thời quan tâm đến việc hỗ trợ những em chưa tự tin.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã khẳng định tính khả thi và hiệu quả của việc ứng dụng trí tuệ nhân tạo trong xây dựng HLĐT sử dụng dạy học chủ đề "Cấu tạo nguyên tử" - Hóa học 10. Thông qua quy trình nghiên cứu thiết kế, tham vấn chuyên gia và thực nghiệm sư phạm, kết quả cho thấy học liệu được xây dựng bằng các công cụ AI có độ chính xác khoa học, phù hợp với đặc thù môn học, đồng thời gia tăng tính trực quan, tương tác và khả năng cá nhân hóa trải nghiệm học tập. Phản hồi từ GV và HS đều chỉ ra rằng việc sử dụng học liệu này góp phần nâng cao hứng thú, sự tập trung và mức độ tham gia của HS, đặc biệt với các nội dung trừu tượng vốn khó tiếp thu. Nghiên cứu này không chỉ đóng góp một quy trình ứng dụng AI trong xây dựng HLĐT cho môn Hóa học mà còn cung cấp thêm minh chứng thực tiễn cho việc tích hợp công nghệ AI vào dạy học nhằm phát triển hứng thú và năng lực cho HS trong bối cảnh đổi mới giáo dục hiện nay.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Giáo dục và Đào tạo. - Chương trình giáo dục phổ thông môn Hóa học (Ban hành kèm theo Thông tư số 32/2018/TT-BGDĐT ngày 26/12/2018 của Bộ trưởng Bộ GD-ĐT), Hà Nội, 2018.
2. Garzón, J., Patiño, E., & Marulanda, C. - Systematic review of artificial intelligence in education: Trends, benefits, and challenges. Multimodal Technologies and Interaction, 9(8) (2025), Article 84. https://doi.org/10.3390/mti9080084.
3. U.S. Department of Education, Office of Educational Technology. Artificial intelligence and the future of teaching and learning: Insights and recommendations. U.S. Department of Education, 2023. https://tech.ed.gov/files/2023/05/ai-report.pdf.
4. Azamatova, A., Bekeyeva, N., Zhaylikova, K., Sarbassova, A., & Ilyassova, N. - The effect of using artificial intelligence and digital learning tools based on project-based learning approach in foreign language teaching on students' success and motivation. International Journal of Education in Mathematics, Science and Technology, 11(6) (2023), 1458-1475. https://doi.org/10.46328/ijemst.3712
5. Chassignol, M., Khoroshavin, A., Klimova, A., & Bilyatdinova, A. - Artificial intelligence trends in education: A narrative overview. Procedia Computer Science, 136, (2018), 16–24. https://doi.org/10.1016/j.procs.2018.08.233
6. Chen, X., & Xie, H. - Effects of artificial intelligence–based multimedia learning on students' science performance. Computers & Education, 150 (2020), 103858. https://doi.org/10.1016/j.compedu.2020.103858
7. Feldman-Maggor, L., Feldman, Y., & Maggor, P. - Perspectives of generative AI in chemistry education within the TPACK framework. Journal of Science Education and Technology. Advance online publication, 2024. https://doi.org/10.1007/s10956-024-10147-3
8. OECD. OECD digital education outlook 2023: Towards an effective digital education ecosystem (C74f03de-en). OECD Publishing, 2023. https://doi.org/10.1787/c74f03de-en
9. Nguyễn, T. T. H. - Tác đn, T. T. H/10.1787/c74f03de-en/c74f03de-en ffective dig, Tạp chí Khoa học – Trường Đại học Mở TP. Hồ Chí Minh, 17(2) (2022), 49-67.
10. Nguyễn, T. N. - Các biện pháp tạo hứng thú học tập cho học sinh trong dạy học Lịch sử ở trường trung học phổ thông. Tạp chí Khoa học Đại học Sư phạm TP. Hồ Chí Minh, Số 65, (2014), 59-67.

11. Trung, T. T., Quỳnh, L. T. T., Hòa, Q. M., & Vĩ, N. T. - Tác động của hình thức học trực tuyến đến hứng thú học tập của học sinh trung học phổ thông tại Việt Nam trong bối cảnh Covid-19. Tạp chí Khoa học – Trường Đại học Mở Thành phố Hồ Chí Minh – Khoa học Xã hội, 17 (2) (2022), 49-67.
12. Bộ Giáo dục và Đào tạo. Thông tư số 12/2016/TT-BGDĐT Quy định ứng dụng công nghệ thông tin trong quản lý, tổ chức đào tạo qua mạng. Hà Nội, 2016.

Application of artificial intelligence in developing digital learning materials for teaching the topic "Atomic structure" in grade 10 chemistry to enhance students' learning interest

Abstract. This study explores the application of artificial intelligence (AI) in designing digital learning materials for teaching the topic Atomic Structure (Grade 10 Chemistry) to enhance students' learning interest. The research combines theoretical analysis, expert consultation, and pedagogical experiments involving 15 teachers and 80 Grade 10 students in experimental and control groups. AI tools such as ChatGPT, Gemini, Xmind AI, Animaker, and Educafe AI were employed to create mind maps, videos, online exercises, and interactive games. The findings indicate that the designed materials ensure scientific accuracy, pedagogical appropriateness, and a high level of visualization and interactivity; more than 70% of students reported concentration, interest, and active participation, especially when engaging with games, videos, and interactive exercises. However, limitations remain in students' proactive questioning and voluntary participation. The study confirms the feasibility and effectiveness of AI in developing digital learning materials and proposes a process that can be extended to other topics, thus providing practical evidence for integrating AI into innovative chemistry teaching at the high school level.

Keywords: Artificial intelligence, digital learning materials, Chemistry 10, atomic structure, learning interest, Vietnam high school education.

DOI: 10.15625/vap.2025.0126

Ứng dụng trí tuệ nhân tạo trong quản lý hóa chất tại phòng thực hành: Mô hình tại Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội

Nguyễn Thị Nga[1]*, Nguyễn Thị Huyền Hương[2]

[1]Bộ môn Hóa, Khoa Khoa học cơ bản - Y học cở sở, Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội, Số 35 phố Đoàn Thị Điểm, Phường Ô Chợ Dừa, Hà Nội

[2]Trường Trung học Vinschool Ocean Park, Khu đô thị Vinhomes Ocean Park, xã Gia Lâm, Hà Nội

*Emails: nguyenngapdt@gmail.com

1. MỞ ĐẦU

Thực hành trong phòng thí nghiệm là một phần không thể thiếu trong đào tạo ngành Hóa Dược và Hóa Phân tích, đặc biệt tại các trường đào tạo ngành Y, Dược. Nhiều công trình quốc tế gần đây khẳng định vai trò then chốt của Trí tuệ nhân tạo (AI) trong quản lý hóa chất và phát triển bền vững. Nhóm tác giả Valavanidis (2024) khẳng định rằng AI và Học máy (ML) đang tạo ra một cuộc cách mạng trong các lĩnh vực hóa học, đặc biệt là Hóa học bền vững và Hóa học xanh. Kamkar et al. (2024) cũng khẳng định AI là công cụ đột phá giúp tối ưu quy trình hóa học bền vững, giảm chi phí tài nguyên và năng lượng. Đặc biệt, Wołos et al. (2022) chứng minh AI có thể thiết kế lộ trình tái sử dụng chất thải hóa học để tạo ra sản phẩm giá trị, mở ra tiềm năng hiện thực hóa "hóa học tuần hoàn". Tại Việt Nam, khung pháp lý ngày càng hoàn thiện, tiêu biểu là Nghị định số 05/2025/NĐ-CP với nhiều quy định mới về quản lý chất thải nguy hại tại các cơ sở giáo dục (Chính phủ, 2025). Các nghiên cứu trong nước (Võ Ngọc Diệu Thy 2024; Nguyễn Văn Sinh, 2022) cũng chỉ ra những thách thức trong quản lý hóa chất và nhấn mạnh yêu cầu tăng cường an toàn, bảo quản khoa học, đồng thời khẳng định sự cần thiết của giải pháp công nghệ mới.

Khảo sát công tác quản lý hóa chất sau thực hành tại Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội trong học kỳ II năm học 2023–2024 cho thấy công tác quản lý hóa chất đã được thực hiện nghiêm túc và bảo đảm an toàn, song vẫn còn tiềm năng để tối ưu hóa quy trình, giảm khối lượng công việc và nâng cao hiệu quả giám sát thông qua ứng dụng công nghệ số. Bên cạnh đó, một bộ phận sinh viên còn chưa nhận biết rõ nhóm hóa chất nguy cơ cao, phân loại chưa nhất quán và không ghi nội dung thu hồi hóa chất khi chuẩn bị thực hành. Trước bối cảnh đó, nghiên cứu này đề xuất xây dựng và đánh giá một mô hình ứng dụng AI để hỗ trợ phân loại, thu hồi, xử lý và tái sử dụng hóa chất trong phòng thực hành Hóa tại Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội. Mục tiêu cụ thể là: (1) Thiết kế mô hình tích hợp AI - QR hỗ trợ phân loại, thu hồi, xử lý và tái sử dụng hóa chất. (2) Thực nghiệm đánh giá hiệu quả mô hình

Giảng viên, sinh viên, kĩ thuật viên tham gia quá trình dạy và học thực hành có thể sử dụng AI hỗ trợ trước, trong và sau mỗi buổi học, nhằm mục đích hướng dẫn phân loại, thu hồi, xử lý và tái sử dụng hóa chất sau mỗi bài thực hành một cách chính xác, nhanh chóng, hiệu quả theo đúng quy trình. Các tính năng có thể huấn luyện cho AI là: Nhận diện chính xác hóa chất qua tra cứu và mã QR; Theo dõi thời gian thực việc thu hồi, xử lý; Đề xuất tái sử dụng thông minh dựa trên dữ liệu thực nghiệm.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Nghiên cứu được tiến hành tại phòng thực hành Hóa, Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội trong học kì I năm học 2024-2025. Các vật liệu nghiên cứu bao gồm: Nhóm hóa chất: gồm các hóa chất sử dụng trong thực hành môn Hóa phân tích. Thiết bị và dụng cụ như tủ hút, máy đo pH, máy đo độ dẫn điện (EC meter), cột hấp phụ than hoạt tính, phễu chiết, bình định mức, pipet, hệ thống xử lý nước thải phòng thí nghiệm. Công

cụ công nghệ: hệ thống Custom GPT hoặc New Gem (Google Gemini); mã QR tích hợp để truy cập hướng dẫn xử lý hóa chất; phần mềm Excel/Google Sheet để ghi chép, phân tích số liệu. Nguồn tài liệu huấn luyện AI: hướng dẫn thực hành, quy định về quản lý an toàn hóa chất của Bộ Y tế, Bộ Giáo dục và Đào tạo; tài liệu nội bộ: sáng kiến kinh nghiệm "Xây dựng và đánh giá hiệu quả quy trình thu hồi, hiệu chỉnh, tái sử dụng hóa chất trong thực hành Dược tại Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội", các công trình nghiên cứu trong và ngoài nước về quản lý, xử lý và tái sử dụng hóa chất trong môi trường đào tạo. Đối tượng tác động sư phạm gồm sinh viên năm thứ nhất ngành dược, giảng viên và kĩ thuật viên nhằm phát triển (1) Năng lực số, khai thác và ra quyết định dựa trên dữ liệu AI - QR; (2) Tư duy khoa học, nhận diện, phân loại, kiểm chứng kết quả thu hồi hóa chất; (3) Ý thức bảo vệ môi trường và đạo đức nghề nghiệp, tuân thủ GHS, giảm phát thải, xử lý an toàn; (4) Tự học và hợp tác học tập qua tương tác với trợ lý AI và làm việc nhóm trong thực hành.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Thiết kế nghiên cứu

Nghiên cứu được triển khai theo phương pháp mô tả - ứng dụng kết hợp với thực nghiệm, nhằm xây dựng mô hình ứng dụng AI trong quản lý hóa chất và kiểm chứng hiệu quả khi áp dụng thực tế. Quy mô mẫu: 12 lớp thực hành môn Hóa phâ tích (≈240 SV), 4 giảng viên giảng dạy Hóa phân tích (GV), 2 kĩ thuật viên (KTV) phụ trách. Thời gian nghiên cứu trong học kì I, năm học 2024–2025. Các chỉ tiêu: (1) Độ chính xác phân loại, (2) Tỉ lệ thu hồi/tái sử dụng đạt chuẩn (sổ tay KTV), (3) Lượng thải bỏ (kg/tuần), (4) Thời gian kiểm kê (giờ/lớp), (5) Hài lòng (thang đo Likert-5). So sánh trước–sau bằng kiểm định t ghép cặp (α = 0,05). Giai đoạn "trước" là sử dụng quy trình thủ công; giai đoạn "sau" là khi ứng dụng AI - QR Các chỉ tiêu được đo lặp lại cùng phương pháp. Kết quả xử lý bằng kiểm định t ghép cặp, sự khác biệt có ý nghĩa khi $p < 0,05$.

2.2.2. Quy trình thực hiện

- Khảo sát thực trạng: Thu thập dữ liệu về tình hình sử dụng, phân loại, thu hồi và xử lý hóa chất trước khi áp dụng mô hình AI.
- Thiết kế mô hình tích hợp AI - QR hỗ trợ phân loại, thu hồi, xử lý và tái sử dụng hóa chất theo chuẩn GHS và quy trình nội bộ.
- Thực nghiệm áp dụng: Triển khai quy trình trong năm tháng, ghi nhận dữ liệu từ sinh viên, giảng viên, kĩ thuật viên về hiệu quả, mức độ an toàn và khả năng giảm thiểu chất thải.
- Đánh giá kết quả: so sánh dữ liệu trước và sau theo các tiêu chí: Tỉ lệ phân loại đúng; Tỉ lệ thu hồi và tái sử dụng thành công; Lượng hóa chất cần xử lý thải bỏ; Thời gian kĩ thuật viên kiểm tra lại sau buổi thực hành; Mức độ hài lòng của sinh viên và giảng viên.

2.2.3. Phân tích số liệu

Số liệu định lượng được xử lý bằng Excel, tính tần suất, tỉ lệ phần trăm và so sánh trước - sau. Số liệu định tính từ khảo sát (ý kiến sinh viên, giảng viên, kĩ thuật viên) được tổng hợp, phân loại theo chủ đề. Kết quả được biểu diễn bằng bảng và biểu đồ, kèm phân tích và bàn luận khoa học.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát thực trạng: Thu thập dữ liệu về tình hình sử dụng, phân loại, thu hồi và xử lý hóa chất trước khi áp dụng mô hình AI

Trước khi triển khai mô hình AI - QR, nhóm nghiên cứu tiến hành khảo sát công tác quản lý hóa chất tại phòng thực hành Hóa của Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội trong học kỳ II năm học 2023 - 2024. Kết quả thu được phản ánh thực trạng hoạt động quản lý theo phương thức thủ công truyền thống, phù hợp với điều kiện trang thiết bị và hạ tầng số của giai đoạn trước chuyển đổi số. Các bước phân loại, thu hồi, xử lý và ghi chép hóa chất chủ yếu do kĩ thuật viên và sinh viên thực hiện trực tiếp, đảm bảo an toàn cơ bản nhưng chưa có công cụ hỗ trợ số hóa hoặc tự động hóa. Việc phân loại và ghi nhật ký còn phụ thuộc vào kinh nghiệm cá nhân, dẫn đến chênh lệch nhẹ giữa các lớp và làm tăng khối lượng công việc cho kỹ thuật viên. Một bộ phận sinh viên còn chưa nhận biết rõ nhóm hóa chất nguy cơ cao, phân loại chưa nhất quán và không ghi nội dung thu hồi hóa chất khi chuẩn bị thực hành. Như vậy, công tác quản lý hóa chất sau thực hành đã được thực hiện nghiêm túc và bảo đảm an toàn, song vẫn còn tiềm năng để tối ưu hóa quy trình, giảm khối lượng công việc và nâng cao hiệu quả giám sát thông qua ứng dụng công nghệ số.

3.2. Mô hình tích hợp AI-QR hỗ trợ phân loại, thu hồi, xử lý và tái sử dụng hóa chất

Trên cơ sở khảo sát thực trạng và tham khảo các hướng dẫn GHS (Globally Harmonized System - Hệ thống phân loại và ghi nhãn hóa chất), nhóm nghiên cứu đã xây dựng quy trình vận hành tiêu chuẩn SOP (Standard Operating Procedure - Quy trình thao tác chuẩn) gồm 4 giai đoạn liên hoàn, bảo đảm nguyên tắc an toàn - tiết kiệm - truy xuất được. Quy trình được hỗ trợ bởi hệ thống AI - QR tích hợp giúp nhận diện hóa chất, gợi ý thao tác và ghi nhật ký. Quy trình gồm bốn giai đoạn chính: (1) Phân loại hóa chất sau thực hành; (2) Thu hồi hóa chất còn khả năng tái sử dụng; (3) Xử lý hóa chất không thể tái sử dụng; (4) Ghi nhận, lưu trữ và tái sử dụng trong bài thực hành kế tiếp. Toàn bộ quy trình được chuẩn hóa bằng bảng màu, ký hiệu GHS, kết hợp mã QR và trợ lý AI (Custom GPT) để hướng dẫn người dùng trong từng bước.

Giai đoạn 1: Phân loại hóa chất sau thực hành

Mục tiêu: Xác định chính xác tính chất và nguy cơ của hóa chất sau khi sử dụng.

Nội dung thực hiện: Ngay sau khi kết thúc buổi thực hành, toàn bộ hóa chất dư, dung dịch còn lại và vật liệu đã tiếp xúc với hóa chất (giấy lọc, pipet, bông thấm...) được phân loại theo các tiêu chí chuyên môn, bao gồm:

- Phân loại theo bản chất hóa học (hữu cơ, vô cơ);
- Phân loại theo loại phản ứng (acid, base, muối, dung môi…);
- Phân loại theo nguy cơ (dễ cháy, độc hại, ăn mòn, không độc…);
- Phân loại theo trạng thái vật lý (rắn, lỏng, khí, bán rắn).

Để đảm bảo độ chính xác và tăng hiệu quả giám sát, phòng thực hành Hóa tại Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội đã triển khai hệ thống hỗ trợ phân loại thông minh, gồm ba phần: bảng nhận diện màu, ký hiệu nguy hiểm theo GHS và hệ thống quét mã QR tích hợp AI để tăng độ chính xác và giảm phụ thuộc vào thao tác con người. Bảng màu được dán tại từng trạm thực hành và trên bình chứa, giúp sinh viên nhận diện nhanh:

Bảng 1. Bảng phân loại hóa chất theo mã màu.

Màu sắc	**Ý nghĩa**	**Ví dụ minh họa**
Xanh lá	Hóa chất sạch, còn sử dụng được	Ethanol 70%, NaCl 0.9%
Đỏ	Hóa chất độc, nguy hiểm, dễ cháy	Dung môi hữu cơ, kim loại nặng
Vàng	Hóa chất đã thay đổi trạng thái, cần xử lý	Dung dịch có kết tủa hoặc đổi màu
Đen	Rác hóa học không tái sử dụng	Bông, giấy lọc, ống nhựa dính hóa chất độc

Hệ thống ký hiệu nguy hiểm theo GHS: Tất cả hóa chất đều được gắn biểu tượng nguy cơ theo tiêu chuẩn GHS (Globally Harmonized System.

Bảng 2. Bảng hệ thống kí hiệu nguy hiểm

Biểu tượng	**Nguy cơ**	**Gợi ý xử lý**
☣	Độc cấp tính	Ghi nhật ký, phân loại riêng
☠	Gây hại sức khỏe	Cách ly, khử độc
🔥	Dễ cháy	Lưu giữ tại tủ chuyên dụng
⚠	Gây hại môi trường	Trung hòa hoặc hấp phụ
🧪	Phản ứng mạnh	Không để gần chất khử/oxy hóa khác

Giai đoạn 2: Thu hồi hóa chất còn khả năng tái sử dụng

Mục tiêu: Tận dụng hóa chất còn đảm bảo chất lượng, giảm phát sinh chất thải.

Nội dung thực hiện:

- Đánh giá độ tinh khiết bằng kiểm tra trực quan (màu, mùi, độ trong) hoặc đo nhanh pH, EC;
- Dán nhãn 'TÁI SỬ DỤNG' cho các hóa chất đạt tiêu chuẩn;

- Ghi nhận thông tin thu hồi vào sổ nhật ký điện tử AI-QR (tên hóa chất, nhóm thực hành, thời gian, mục đích sử dụng). Hóa chất sau khi thu hồi được kĩ thuật viên đánh giá định kỳ trước khi tái sử dụng cho các buổi thực hành tương đương, nhằm đảm bảo chất lượng và an toàn.

Ví dụ: Dung dịch NaCl 0,9% chưa mở nắp hoặc chưa tiếp xúc trực tiếp với dụng cụ thực hành; Dung dịch HCl loãng còn lại sau khi chuẩn độ, chưa bị nhiễm tạp; Ethanol 70% dùng trong sát khuẩn hoặc bảo quản mẫu thử, còn nguyên trạng thái vật lý.

Giai đoạn 3: Xử lý hóa chất không thể tái sử dụng

Mục tiêu: Đảm bảo an toàn và giảm thiểu tác động môi trường.
Nội dung thực hiện:

- Trung hòa dung dịch acid/base về pH trung tính (6,5 - 7,5);
- Cô cạn dung môi hữu cơ bay hơi trong tủ hút khí độc;
- Hấp phụ dung dịch độc hại bằng than hoạt tính hoặc silica gel;
- Đóng gói, dán nhãn và phân màu theo quy định chất thải nguy hại (đỏ - vàng - đen) theo quy chuẩn và bàn giao cho đơn vị có chức năng xử lý chất thải nguy hại

Toàn bộ quy trình xử lý được giám sát trực tiếp bởi kĩ thuật viên phòng thí nghiệm, đồng thời cập nhật dữ liệu vào hệ thống theo dõi hóa chất, nhằm truy xuất nguồn gốc, phục vụ báo cáo nội bộ và kiểm tra an toàn định kỳ.

Giai đoạn 4: Ghi nhận và tái sử dụng trong bài thực hành kế tiếp

Mục tiêu: Quản lý và theo dõi quá trình tái sử dụng hóa chất một cách minh bạch, an toàn.
Nội dung thực hiện:

- Lưu trữ hóa chất đủ điều kiện vào kho "TÁI SỬ DỤNG" có mã QR riêng;
- Ghi nhật ký sử dụng lại (ngày, người dùng, mục đích, tình trạng sau tái sử dụng);
- Sử dụng hóa chất tái dùng trong các bài thực hành tương thích được giảng viên phê duyệt;
- Hệ thống quản lý hóa chất thu hồi được số hóa và tích hợp cùng với trợ lý AI và mã QR, đảm bảo khả năng truy xuất và hướng dẫn sử dụng lại chính xác.

Quy trình này giúp tối ưu nguồn lực, giảm chi phí tiêu hao, đồng thời góp phần giáo dục sinh viên ý thức bảo vệ môi trường trong đào tạo ngành Y - Dược.

Vai trò của AI - QR trong quy trình

Trí tuệ nhân tạo (AI) đảm nhận chức năng hỗ trợ người học ra quyết định đúng, phù hợp với từng loại hóa chất sau thực hành, thu thập và dữ liệu và ra báo cáo. Custom GPT "Trợ lý ảo PTH Hóa" hỗ trợ hỏi đáp 24/7 bằng tiếng Việt, giúp sinh viên tự học, tự tra cứu và thao tác an toàn trước, trong và sau buổi thực hành. Custom GPT này được huấn luyện từ các tài liệu hướng dẫn nội bộ là sáng kiến kinh nghiệm: "Xây dựng và đánh giá hiệu quả quy trình thu hồi, hiệu chỉnh, tái sử dụng hóa chất trong thực hành Dược tại Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội" tiêu chuẩn GHS và quy trình phân loại của phòng thí nghiệm, cho phép sinh viên: Tự học, tự kiểm tra, giảm sai sót; Xử lý tình huống nhanh chóng ngay tại bàn thực hành.

Mã QR giúp truy xuất thông tin hóa chất, quy trình xử lý và nhật ký tái sử dụng nhanh chóng. Mã QR đặt trên mỗi bàn và mỗi nhóm hóa chất. Khi quét mã, sinh viên có thể: Tra cứu tính chất, cách xử lý, phân loại và hướng dẫn an toàn;

Tại Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội, chúng tôi đã huấn luyện AI chuyên biệt giúp cho việc tra cứu dễ dàng, sinh viên có thể hỏi 24/24, từ lúc chuẩn bị bài ở nhà đến khi thực hành trên lớp. Từ đó nâng cao nhận thức và tạo thành thói quen cho người dạy người học về việc phải phân loại, thu hồi, tái sử dụng hóa chất sau khi thực hành. Ví dụ: TRỢ LÝ ẢO PTH HÓA- TRƯỜNG CAO ĐẲNG Y TẾ HÀ NỘI

https://chatgpt.com/g/g-68cf5ae0d26081919284c24293caf138-tro-ly-ao-pth-hoa-truong-cao-dang-y-te-ha-noi

3.3. Kết quả áp dụng thử nghiệm, đánh giá hiệu quả mô hình và bàn luận

Áp dụng thử nghiệm mô hình tại Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội trong học kì I, năm học 2024 - 2025 cho thấy hiệu quả rõ rệt. Phân tích thống kê so sánh trước và sau bằng kiểm định t ghép cặp (paired t-test) nhằm xác định mức độ khác biệt có ý nghĩa giữa các chỉ tiêu (độ chính xác phân loại, tỉ lệ thu hồi, chi phí

hóa chất, thời gian kiểm kê). Kết quả cho thấy các chỉ số đều khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức $p < 0,05$, củng cố tính tin cậy cho kết luận.

Phân tích thống kê cho thấy độ chính xác phân loại tăng từ 81,2 ± 4,5 % lên 96,1 ± 2,8 % ($p < 0,01$; $d = 0,89$), thời gian kiểm kê giảm từ 4,0 ± 0,6 giờ xuống 1,5 ± 0,3 giờ ($p < 0,01$; $d = 0,76$). Những kết quả này cho thấy việc tích hợp AI không chỉ góp phần tối ưu hóa công tác quản lý hóa chất trong phòng thí nghiệm mà còn nâng cao tính chủ động, an toàn và hiệu quả trong hoạt động đào tạo thực hành.

So sánh với các nghiên cứu quốc tế, Dao et al. (2025) chứng minh AI/ML/DL có thể nâng cao hiệu quả quản lý chất thải rắn đô thị lên mức 90% trở lên, trong khi Kamkar et al. (2024) nhấn mạnh khả năng giảm đáng kể chi phí năng lượng và thời gian nhờ AI trong quản lý tài nguyên bền vững. Tương tự, Wołos et al. (2022) đã thành công trong việc sử dụng AI để thiết kế lộ trình tái sử dụng chất thải hóa học thành sản phẩm giá trị. Như vậy, kết quả tại Việt Nam phù hợp với xu hướng quốc tế, đồng thời bổ sung bằng chứng thực nghiệm trong môi trường đào tạo Y, Dược, nơi yếu tố con người và sự tuân thủ quy trình an toàn đóng vai trò quan trọng.

Bảng 3. Bảng đánh giá hiệu quả mô hình

Chỉ tiêu đánh giá	**Trước áp dụng (Mean ± SD)**	**Sau áp dụng (Mean ± SD)**	**Mức cải thiện (%)**	**p-value**	**Cohen's d**
Độ chính xác phân loại hóa chất (%)	81,2 ± 4,5	96,1 ± 2,8	+18,3	< 0,01	0,89
Tỉ lệ thu hồi/tái sử dụng (%)	15,3 ± 3,1	44,7 ± 5,6	+192,2	< 0,01	1,12
Tỉ lệ thải bỏ (%)	84,7 ± 3,2	55,3 ± 4,1	−34,7	< 0,01	1,05
Thời gian kiểm kê (giờ/lớp)	4,0 ± 0,6	1,5 ± 0,3	−62,5	< 0,01	0,76
Mức hài lòng của KTV (Likert-5)	3,8 ± 0,4	4,7 ± 0,3	+23,7	< 0,02	0,82

Việc tích hợp AI - QR không chỉ nâng cao hiệu quả kỹ thuật mà còn góp phần hình thành các năng lực cốt lõi cho sinh viên ngành Dược, bao gồm năng lực tự học, hợp tác, giải quyết vấn đề, năng lực số và ý thức bảo vệ môi trường.Trong quá trình triển khai, sinh viên tự tra cứu thông tin hóa chất qua mã QR, đặt câu hỏi và nhận hướng dẫn trực tiếp từ trợ lý AI, qua đó phát triển năng lực tự học và tự điều chỉnh. Việc các nhóm sinh viên phối hợp nhập dữ liệu, so sánh kết quả phân loại và thống nhất phương án xử lý thể hiện rõ năng lực hợp tác và giao tiếp chuyên môn. Khi gặp tình huống hóa chất không đạt chuẩn, sinh viên phải phân tích nguyên nhân, lựa chọn biện pháp xử lý hoặc tái sử dụng phù hợp theo gợi ý AI, qua đó rèn luyện tư duy phản biện và năng lực giải quyết vấn đề thực tiễn. Dưới góc độ sư phạm, liên hệ đến các mô hình lý thuyết giáo dục, mô hình này thể hiện sự kết hợp giữa Thuyết Kết nối (Siemens, 2005), việc học diễn ra thông qua hình thành và duy trì các mạng lưới tri thức, trong đó AI đóng vai trò như một điểm kết nối giúp sinh viên truy xuất, xác thực và cập nhật thông tin hóa chất. Còn nếu xét theo Dạy học dự án (Project-Based Learning) của Thomas (2000), chuỗi hoạt động phân loại- thu hồi - xử lý - tái sử dụng hóa chất được tổ chức như một dự án nhỏ (mini-project), giúp người học rèn luyện năng lực hợp tác, giải quyết vấn đề và tư duy phản biện. Bên cạnh đó, dựa trên học tập trải nghiệm (Experiential Learning) của Kolb (1984), sinh viên được học qua làm, phản tư và điều chỉnh thao tác trong quá trình thực hành thực tế, qua đó hình thành năng lực tự học, năng lực số và ý thức bảo vệ môi trường nghề nghiệp.

3.4. Hạn chế

Quy mô thí điểm đơn cơ sở trong thời gian ngắn do vậy cần khảo sát thêm việc ứng dụng mô hình tại các phòng thực hành khác và thu thập số liệu và dài hạn hơn. Dự kiến nhóm nghiên cứu tiếp tục hoàn thiện và thử nghiệm trong học năm học mới và mở rộng cho các phòng thực hành tiền lâm sàng khác. Mặt hạn chế khi sử dụng công nghệ đó là sự phụ thuộc kết nối & thiết bị quét QR. Nhóm nghiên cứu đề xuất in bản cứng quy trình và bảng hướng dẫn dự phòng để có thể sử dụng ngay cả khi không có thiết bị và không có mạng

internet Bên cạnh đó, năng lực số người dùng khác nhau, để các sinh viên có kĩ năng thực hiện thu hồi, xử lý hóa chất sau thực hành thì cần có sự phối hợp chặt chẽ với giảng viên và kĩ thuật viên, đồng thời nhóm nghiên cứu sẽ biên soạn tài liệu hướng dẫn chuẩn. Vấn đề về chi phí đầu tư ban đầu chủ yếu ở bản quyền nếu dùng Chat GPT, với tiền duy trì khoảng năm trăm nghìn đồng một tháng và phí duy trì mã QR.

4. KẾT LUẬN

Trong bối cảnh đổi mới giáo dục nghề nghiệp và yêu cầu đảm bảo an toàn- bền vững trong đào tạo thực hành, việc ứng dụng trí tuệ nhân tạo vào quản lý hóa chất không còn là xu hướng mà đã trở thành một giải pháp thiết yếu. Việc xây dựng quy trình phân loại, thu hồi, xử lý và tái sử dụng hóa chất, kết hợp ứng dụng AI trong đào tạo thực hành tại Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội đã chứng minh hiệu quả rõ rệt về an toàn, tiết kiệm và nâng cao chất lượng giảng dạy. Mô hình này không chỉ khả thi, dễ triển khai mà còn góp phần hiện đại hóa công tác quản lý hóa chất, tạo nền tảng cho chuyển đổi số trong giáo dục nghề nghiệp. Vì vậy, nhóm tác giả kiến nghị lồng ghép nội dung "Quản lý hóa chất sau thực hành ứng dụng AI" vào nội quy, quy định của phòng thực hành; chuẩn hóa bộ hướng dẫn dùng chung cho các phòng thực hành; tích hợp nhật ký số & truy xuất QR toàn trường; có lộ trình mở rộng sang các môn có sử dụng hóa chất, góp phần hiện đại hóa hoạt động dạy học thực hành trong thời đại chuyển đổi số.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ của Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn Ban Giám hiệu, Bộ môn Hóa và các đồng nghiệp, giảng viên và kĩ thuật viên của Trung tâm Tiền lâm sàng đã tạo điều kiện, hỗ trợ và đóng góp ý kiến quý báu trong suốt quá trình triển khai và hoàn thiện nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Valavanidis, A. - Artificial Intelligence and Green Chemistry: High-impact synergies between green chemistry fields and artificial intelligence, Scientific Reviews (2024, June).
2. Dao, S. V. T., Le, T. M., Tran, H. M., and Pham, H. V. - Integrating artificial intelligence for sustainable waste management: Insights from machine learning and deep learning, Watershed Ecology and the Environment **7** (2025) 1-10. DOI: 10.1016/j.wsee.2025.07.001.
3. Kamkar, M., Leonard, K. C., Ferrer, I., Loo, S. C. J., Biddinger, E. J., Brady, D., ... Licence, P. - Artificial Intelligence (AI) for Sustainable Resource Management and Chemical Processes, ACS Sustainable Chemistry & Engineering **12** (2024) 2924-2926.
4. Wołos, A., Koszelewski, D., Roszak, R., Szymkuć, S., Moskal, M., Ostaszewski, R., Herrera, B. T., Maier, J. M., Brezicki, G., Samuel, J., Lummiss, J. A. M., McQuade, D. T., Rogers, L., and Grzybowski, B. A. - Computer-designed repurposing of chemical wastes into drugs, Nature **604** (2022) 668-676. DOI:10.1038/s41586-022-04503-9.
5. Vo, N. D. T., and Le, N. T. - Assessment of generation and management of hazardous laboratory waste at University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City (in Vietnamese), Journal of Meteorology and Hydrology **768(12)** (2024) Published August 22, 2024.
6. Government of Vietnam - Decree No. 05/2025/NĐ-CP dated January 18, 2025 amending and supplementing several articles of Decree No. 08/2022/NĐ-CP detailing implementation of the Law on Environmental Protection, Hanoi: Law Library (2025) (in Vietnamese).
7. Nguyen, V. S. - How to arrange and preserve laboratory chemicals to meet standards (in Vietnamese), Visitech.vn (2022, March 29).
8. Siemens, G. - Connectivism: A learning theory for the digital age, International Journal of Instructional Technology and Distance Learning **2** (2005). http://www.itdl.org/Journal/Jan_05/article01.htm.
9. Thomas, J. W. - A review of research on project-based learning, The Autodesk Foundation (2000, March).
10. Kolb, D. A. - Experiential Learning: Experience as the Source of Learning and Development, Prentice-Hall (1984).

Application of Artificial Intelligence in Chemical Management in Teaching Laboratories: A Model at Hanoi Medical College

Abstract. This study developed and evaluated an AI–QR integrated model to support post-practice chemical management, including the classification, recovery, treatment, and reuse of chemicals in teaching laboratories. A descriptive–experimental design was applied across 12 classes (≈240 students), with pre–post comparisons based on technical and operational indicators. After five months of implementation, classification accuracy increased to 96%, chemical waste decreased from ~85% to ~55%, inventory time was reduced from 4 hours to 1.5 hours, and technician satisfaction improved significantly. The model is low-cost, technically feasible, and easily scalable for vocational education institutions, leveraging existing internal SOPs and GHS standards. Limitations include a single-site implementation, dependence on digital infrastructure, and variations in users' digital competencies. The findings support integrating an "AI-based Chemical Management" module into laboratory practice curricula and expanding its application to hazardous substance management in higher education settings.

Keywords: Education, AI, chemical waste management, chemical reuse, smart laboratory, green chemistry in education

DOI: 10.15625/vap.2025.0127

Phát triển năng lực vận dụng kiến thức, kĩ năng đã học thông qua dạy học STEAM dự án "bóng gieo mầm xanh" chủ đề "chất và sự biến đổi của chất" môn Khoa học Tự nhiên lớp 8

Võ Văn Duyên Em[1*], Nguyễn Thị Kim Ánh[1], Thái Hoài Minh[2], Nguyễn Quý Bảo[3]

[1] Trường Đại học Quy Nhơn, phường Quy Nhơn Nam, tỉnh Gia Lai, Việt Nam

[2] Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

[3]Trường THCS Đoàn Thị Điểm, Ninh Chử, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam

[*] Emails: *1.vovanduyenem@qnu.edu.vn, 2.nguyenthikimanh@qnu.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Trong bối cảnh giáo dục hiện nay, nhu cầu giúp người học giải quyết các vấn đề thực tiễn đòi hỏi sự tích hợp kiến thức liên môn, bao gồm khoa học, công nghệ, kỹ thuật và toán học, đã dẫn đến sự hình thành của dạy học STEM [1]. Dạy học STEM đặt ra yêu cầu người học phải chủ động tìm tòi và vận dụng kiến thức để giải quyết các nhiệm vụ gắn liền với thực tiễn. Trên cơ sở đó, nhằm đáp ứng nhu cầu ngày càng gia tăng về thẩm mỹ và nhân văn trong giáo dục, yếu tố nghệ thuật (Art) được bổ sung, hình thành nên dạy học STEAM, góp phần phát triển năng lực cảm thụ thẩm mỹ và sự thấu cảm ở người học. Cùng với xu thế đó, Bộ Giáo dục và Đào tạo Việt Nam đã ban hành các Công văn số 3089/BGDĐT-GDTrH ngày 14/8/2020 [2] và [3] nhằm khuyến khích và định hướng triển khai dạy học STEM, cũng như từng bước thúc đẩy dạy học STEAM.

Nhiều nghiên cứu trên thế giới đã đề cập đến STEAM như: khung khái niệm về STEM và STEAM ở Liên bang Nga năm 2021 của Liudmila V. Shukshina [4]; nghiên cứu của Zhengkun Li (2024) về STEAM trong giáo dục nghệ thuật và thiết kế trong kỷ nguyên số [5]; nghiên cứu của Matthew Nyaaba và cộng sự về định hướng giáo dục STEAM toàn diện và bền vững ngay từ giai đoạn đầu [6]. Ở Việt Nam, cũng đã có một số công trình tập trung phát triển phẩm chất và năng lực học sinh thông qua STEM và STEAM như: nghiên cứu của Nguyễn Thanh Nga về vận dụng tiến trình dạy học phát triển tư duy thiết kế trong STEAM; nghiên cứu của Tạ Kim Chi về tổ chức hoạt động trải nghiệm STEM-Art nhằm phát triển năng lực người học; nghiên cứu của Đặng Văn Sơn về tổ chức hoạt động giáo dục STEM trong dạy học chủ đề "Chất có ở xung quanh ta" [7]; hay nghiên cứu của Lê Minh Tuấn Khoa về tổ chức dạy học chủ đề "Sắc màu thực vật" theo định hướng STEAM [8].

Trong chương trình môn Khoa học Tự nhiên (KHTN), năng lực vận dụng kiến thức, kỹ năng đã học (NL VDKTKNĐH) được xem là biểu hiện cốt lõi của năng lực KHTN, thể hiện qua khả năng giải thích các hiện tượng đời sống, định hướng giải quyết vấn đề về môi trường, phát triển bền vững, cũng như các tình huống liên quan đến cá nhân, gia đình và cộng đồng [9]. NL VDKTKNĐH là giai đoạn cuối cùng trong tiến trình người học chuyển hóa kiến thức lý thuyết thành các hoạt động thực tiễn, thể hiện qua sản phẩm học tập. Ở Việt Nam, đã có nhiều nghiên cứu về phát triển năng lực này, tiêu biểu như: nghiên cứu của Lê Thanh Oai và Phan Thị Thanh Hội (2019) về sử dụng bài tập để rèn luyện kỹ năng vận dụng trong dạy học Sinh học THPT [10]; nghiên cứu của Đặng Thị Thuận An về xây dựng và sử dụng bài tập thực tiễn trong dạy học Hóa học [11]; hay nghiên cứu của tác giả Nguyễn Thị Kim Ánh về vận dụng mô hình 5E kết hợp STEM trong KHTN 8 để phát triển NL VDKTKNĐH [12]. Dù vậy, các nghiên cứu này thường sử dụng phương pháp như bài tập hoặc dạy học STEM nhưng chưa hướng đến yếu tố nghệ thuật để phát triển toàn diện cho người học như hiệu quả mà STEAM mang lại.

Điểm mạnh của STEAM chính là hướng đến khả năng giải quyết các vấn đề thực tiễn, trong khi NL VDKTKNĐH là tiêu chí phản ánh việc người học vận dụng lý thuyết vào thực hành. Sự giao thoa này cho thấy STEAM và NL VDKTKNĐH có mối quan hệ bổ trợ chặt chẽ. Trên cơ sở đó, nghiên cứu này được thực hiện nhằm thiết kế và tổ chức dạy học STEAM với chủ đề "Chất và sự biến đổi của chất" trong môn KHTN

lớp 8, đồng thời kiểm chứng tính hiệu quả và khả thi thông qua thực nghiệm sư phạm. Bên cạnh đó, sự kết hợp kiến thức liên ngành trong STEAM được kỳ vọng góp phần bồi dưỡng năng lực và phẩm chất học sinh, phù hợp với định hướng phát triển của Chương trình Giáo dục phổ thông 2018 tại Việt Nam.

2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. Cơ sở lí luận về dạy học STEAM trong môn Khoa học Tự nhiên

2.1.1. Khái niệm "Mô hình dạy học STEM/STEAM"

Dạy học STEAM xuất hiện vào những năm 1990 tại Hoa Kỳ với mục tiêu góp phần hình thành nguồn nhân lực yêu thích khoa học cơ bản, có năng lực nghiên cứu và giải quyết vấn đề nhằm đáp ứng yêu cầu phát triển của xã hội giai đoạn cuối thế kỷ XX. STEM là thuật ngữ viết tắt của Science (Khoa học), Technology (Công nghệ), Engineering (Kỹ thuật) và Mathematics (Toán học) [13]. Dạy học STEAM được hình thành như một bước cải tiến từ mô hình STEM, trong đó yếu tố Art - Nghệ thuật được bổ sung nhằm gia tăng tính sáng tạo và thẩm mỹ, và chính thức được thừa nhận từ những năm đầu thế kỷ XXI [14].

Các đặc điểm cơ bản của STEAM có thể được khái quát như sau:

- Tích hợp đồng thời năm lĩnh vực: Khoa học, Công nghệ, Kỹ thuật, Nghệ thuật và Toán học.

- Định hướng thực hành và sản phẩm, gắn liền với các nhiệm vụ học tập cụ thể.

- Chú trọng đến việc khơi gợi hứng thú, hình thành xúc cảm tích cực, phát triển toàn diện trí - thể - mỹ, qua đó góp phần bồi dưỡng niềm tin, giá trị và thái độ học tập của người học.

- Kết hợp chặt chẽ hoạt động trí óc và vận động thể chất, góp phần phát triển năng lượng thần kinh và cơ bắp.

- Người học tham gia trực tiếp vào quá trình hoạt động, tương tác với các đối tượng được thiết kế thành các module theo định hướng phát triển năng lực, thể hiện quan điểm tích cực hóa hoạt động học tập.

- Nhấn mạnh học tập trong bối cảnh phức hợp, song vẫn đảm bảo trang bị kiến thức cơ bản và rèn luyện kỹ năng thiết yếu.

2.1.2. Khái niệm "Năng lực vận dụng kiến thức kĩ năng đã học" vào thực tiễn

NL VDKTKNĐH vào thực tiễn được biểu hiện thông qua khả năng của người học trong việc vận dụng, tổng hợp những kiến thức, kinh nghiệm, kĩ năng, và thái độ để áp dụng các nội dung đã học nhằm giải quyết có hiệu quả các vấn đề của thực tiễn.

Cấu trúc của NL VDKTKNĐH gồm 3 thành tố và có các biểu hiện được thể hiện qua Bảng 1 [15] (tham khảo theo đường link https://bom.so/WpyQbg).

Dựa trên cấu trúc và bảng mô tả các biểu hiện của NL VDKTKNĐH của học sinh trung học cơ sở trong môn KHTN thông qua dạy học STEAM được biểu thị ở Bảng 2 (https://bom.so/VlUbHt), nhóm nghiên cứu đã làm cơ sở để xây dựng các phiếu đánh giá nhằm đánh giá sự phát triển về NL VDKTKNĐH trong quá trình thực nghiệm sư phạm (https://bom.so/OJx0pS).

2.2. Tầm quan trọng của yếu tố nghệ thuật trong STEAM

Trong bối cảnh phát triển mạnh mẽ của kỷ nguyên số, sáng tạo trở thành yếu tố cốt lõi giúp con người khẳng định lợi thế so với máy móc. Trong dạy học STEAM, sự sáng tạo được thể hiện rõ nét thông qua thành tố nghệ thuật (Art) [16]. Nghệ thuật trong STEAM thường được biểu hiện ở giai đoạn hoàn thiện các yếu tố thẩm mỹ bên ngoài của sản phẩm sau khi đã hoàn tất thiết kế cốt lõi. Hoạt động này không chỉ góp phần gia tăng khả năng sáng tạo, mà còn thúc đẩy tư duy phản biện ở người học thông qua việc giải quyết các vấn đề nghệ thuật như phối màu, lựa chọn tông màu, chất liệu,...; đồng thời hỗ trợ phát triển năng lực giải quyết vấn đề.

Bên cạnh đó, nghệ thuật còn đóng vai trò thu hút sự chú ý của người quan sát, tạo cơ hội để họ bộc lộ nhận định, ý kiến và suy nghĩ về sản phẩm. Quá trình tương tác này giúp hình thành và phát triển năng lực

giao tiếp cũng như tư duy trực quan giữa người thiết kế sản phẩm và người quan sát, đồng thời đóng vai trò định hướng thẩm mỹ cho học sinh [17].

Trong từng chủ đề STEAM, yếu tố nghệ thuật có cách biểu hiện khác nhau, song vẫn chia sẻ một số đặc điểm chung như: màu sắc, sự phối hợp giữa đường nét và hoa văn, hiệu ứng ánh sáng hoặc âm thanh của sản phẩm. Như vậy, Art có thể được xem là bước tinh chế sản phẩm sau giai đoạn thiết kế STEM, đóng vai trò quan trọng trong việc thu hút và kích thích hứng thú của người quan sát đối với sản phẩm nghiên cứu và chế tạo.

Đặc biệt, ở bậc trung học cơ sở - giai đoạn học sinh có nhiều chuyển biến rõ nét về tâm sinh lý - việc xây dựng kế hoạch bài dạy hướng đến sự phát triển toàn diện đức - trí - thể - mỹ là hết sức cần thiết. Dạy học STEAM có khả năng bao quát cả bốn yếu tố này: đức thông qua việc hình thành phẩm chất; trí qua yêu cầu về kiến thức; thể qua sự rèn luyện thể chất trong các hoạt động nghiên cứu và khám phá; và mỹ thông qua việc hoàn thiện sản phẩm ở khía cạnh nghệ thuật.

2.3. Một số bài học áp dụng dạy học STEAM trong môn Khoa học Tự nhiên lớp 8

Chủ đề chất và sự biến đổi của chất trong môn KHTN 8 gồm ba nội dung: Phản ứng hoá học; Tốc độ phản ứng và chất xúc tác; Acid - base - pH - oxide - muối và phân bón hoá học [18]. Được thể hiện cụ thể tỉ lệ thông qua Bảng 3 (https://bom.so/plVnSO).

Cấu trúc bài học STEAM dựa trên cấu của của bài học STEM với 5 hoạt động chính, thể hiện rõ 8 bước của quy trình thiết kế kĩ thuật như sau [2]: Hoạt động 1: Xác định vấn đề; Hoạt động 2: Nghiên cứu kiến thức nền và đề xuất giải pháp; Hoạt động 3: Lựa chọn giải pháp; Hoạt động 4: Chế tạo mẫu, thử nghiệm và đánh giá; Hoạt động 5: Chia sẻ, thảo luận, điều chỉnh. Mối tương quan giữa năng lực VDKTKNĐH, dạy học STEAM và các công cụ đánh giá được thể hiện thông qua Bảng 4 (https://bom.so/irZL0i) [19].

2.4. Mục tiêu giáo dục của chương trình môn Khoa học Tự nhiên lớp 8

Trong chương trình môn KHTN, người học được rèn luyện và phát triển ba thành phần năng lực cốt lõi, bao gồm: năng lực nhận thức KHTN, năng lực tìm hiểu tự nhiên và năng lực VDKTKNĐH. Ba thành phần này nhằm giúp người học hình thành cái nhìn toàn diện về thế giới tự nhiên dưới nhiều góc độ.

Cụ thể, trong chương trình KHTN lớp 8, người học được tiếp cận và phân biệt biến đổi vật lý và biến đổi hóa học; đồng thời được trang bị kiến thức và kỹ năng thực hành liên quan đến phản ứng hóa học, năng lượng của phản ứng, kỹ năng viết phương trình và tính toán các đại lượng hóa học. Nội dung về tốc độ phản ứng được xây dựng nhằm giúp học sinh có khả năng giải thích, phân tích các hiện tượng về sự thay đổi tốc độ phản ứng trong thực tiễn. Ngoài ra, chủ đề còn tạo tiền đề cho việc phát triển kiến thức liên môn giữa hóa học và sinh học thông qua nội dung về phân bón hóa học và mối quan hệ giữa việc sử dụng phân bón với sinh vật, đất đai và sức khỏe con người [18].

Trên cơ sở chương trình KHTN 8, nhóm tác giả đã xây dựng một số chủ đề STEAM nhằm phát triển năng lực VDKTKNĐH, tiêu biểu như: Công cụ đo pH cho đất trồng đơn giản tại nhà, thùng ủ giấm chuyên dụng, bóng gieo mầm xanh,... (Xem thêm tại https://bom.so/pqwa4Z).

2.5. Thực trạng vận dụng dạy học STEM/STEAM trong môn Khoa học Tự nhiên lớp nhằm phát triển năng lực vận dụng kiến thức, kĩ năng đã học cho học sinh

Mục đích khảo sát tập trung vào hai đối tượng chính, cụ thể đối với:

- Giáo viên (GV): Nhằm tìm hiểu thực trạng áp dụng STEM/STEAM trong dạy học, những khó khăn, thách thức cũng như mức độ quan tâm của GV đến năng lực VDKTKNĐH của học sinh.

- Học sinh (HS): Nhằm đánh giá mức độ hứng thú khi tham gia vào các chủ đề STEM/STEAM trong môn KHTN.

Phương pháp nghiên cứu được sử dụng là khảo sát cắt ngang, với công cụ là phiếu khảo sát dành cho GV và HS (xem tại mã QR.5). Đối tượng khảo sát gồm 527 HS và 17 GV đến từ các trường: THCS Lê Hồng Phong, THCS Lê Đình Chinh (phường Phan Rang), THCS Đoàn Thị Điểm và THCS Đinh Bộ Lĩnh (Ninh Chử) thuộc tỉnh Khánh Hòa. Khảo sát được tiến hành vào tháng 9/2025. Phiếu khảo sát được đính kèm trong link sau: https://bom.so/Z9MzR1.

Kết quả cho thấy phần lớn GV có hiểu biết về STEM/STEAM ở mức khá và tốt (92%), đồng thời nhận thức rõ sự khác biệt giữa STEM và STEAM. Các cơ sở giáo dục đã có sự quan tâm trong việc triển khai giáo dục STEAM thông qua chuyên đề, câu lạc bộ, hội thi,… Tuy nhiên, gần 60% GV chỉ áp dụng bài dạy STEM/STEAM một lần trong năm học và năng lực VDKTKNĐH của HS chưa được chú trọng phát triển đúng mức. GV thừa nhận rằng dạy học STEM/STEAM có khả năng tạo điều kiện thuận lợi để rèn luyện năng lực này. Về phương pháp và kỹ thuật dạy học, GV chủ yếu sử dụng dạy học giải quyết vấn đề (90,5%), dạy học dự án (55,7%), sơ đồ tư duy (75,5%) và động não - công não (95,5%). Những khó khăn lớn được xác định bao gồm: hạn chế trong công cụ và điều kiện đánh giá HS, khó khăn trong lựa chọn chủ đề phù hợp, thiếu phương tiện hỗ trợ dạy học, sự thiếu chủ động từ phía HS, và áp lực thời gian do yêu cầu điểm số.

Đối với HS, phần lớn cho biết đã được tiếp cận các chủ đề STEM trong các môn KHTN, Công nghệ, Toán,… thông qua hoạt động trải nghiệm và nghiên cứu thực tế. HS thể hiện sự hứng thú cao khi học theo chủ đề STEM/STEAM. Tuy nhiên, hơn 50% HS cho biết chỉ được tham gia vào một chủ đề trong cả năm học. Bên cạnh đó, hình thức đánh giá chủ yếu vẫn dựa trên kiểm tra giấy. Dù vậy, HS khẳng định GV đã quan tâm và tạo cơ hội để các em phát triển năng lực VDKTKNĐH thông qua việc vận dụng kiến thức đã học để giải thích các vấn đề thực tiễn.

Thực trạng trên cho thấy việc tăng cường vận dụng dạy học STEAM nhằm phát triển năng lực VDKTKNĐH là yêu cầu cấp thiết trong bối cảnh chuyển đổi chương trình giáo dục, vốn đang đối diện nhiều thách thức hiện nay.

2.6. Vận dụng dạy học STEAM để phát triển năng lực vận dụng kiến thức, kĩ năng đã học trong môn Khoa học Tự nhiên lớp 8 trong chủ đề chất và sự biến đổi của chất

Kế hoạch bài dạy STEAM minh hoạ "Bóng gieo mầm xanh"

Áp dụng quy trình thiết kế kĩ thuật trong bài dạy STEM.

** Xác định chủ đề STEAM:*

+ Nội dung "Phân bón hóa học" trong môn KHTN 8 giúp HS nhận thức được vai trò của phân bón hóa học đối với đất và cây trồng, cùng với đó là tầm quan trọng của bón phân đối với sự phát triển bền vững và các biện pháp giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Thông qua đó giúp người học trang bị những kiến thức cần thiết về sử dụng phân bón và chăm sóc cây trồng hợp lý.

+ Vấn đề thực tiễn: Tình trạng thiếu mảng xanh trong cảnh quan đang dần báo động và ý thức trồng cây của người dân, học sinh còn nhiều hạn chế. Việc gieo giống trồng cây trong thực tiễn dễ gặp các tác động môi trường gây ảnh hưởng tới khả năng phát triển của cây (Hạt bị chim, kiến, chuột ăn hoặc di chuyển khỏi vị trí gieo, hạt không đủ nước để nảy mầm, nhiệt độ và ánh sáng quá cao hoặc quá thấp, tình trạng của đất,…). Vì vậy, việc phát triển một phương pháp gieo trồng mới giúp bảo vệ được hạt giống trong quá trình gieo trồng và nâng cao khả năng nảy mầm của hạt giống là cần thiết. Đồng thời, rút ngắn các thao tác khi gieo trồng giống cây giúp tăng tốc độ phủ xanh và tiếp cận được những nơi không thuận tiện cho việc gieo trồng (địa hình ngăn cách).

+ Kiến thức nền: Vai trò của phân bón (một trong những nguồn bổ sung một số nguyên tố: đa lượng, trung lượng, vi lượng dưới dạng vô cơ và hữu cơ) cho đất, cây trồng; tác dụng của phân bón đối với sự phát triển của cây trồng; quá trình sinh trưởng, các giai đoạn và nhân tố ảnh hưởng đến sinh trưởng của sinh vật.

→ Thực hiện chủ đề STEAM "Bóng gieo mầm xanh" để HS vận dụng các kiến thức về "phân bón hóa học" và "sinh trưởng và phát triển ở sinh vật" nhằm xây dựng một phương pháp gieo trồng hiệu quả, phù hợp với những nơi ít có điều kiện chăm sóc hạt giống sau khi gieo trồng.

** Mục tiêu bài học:*

Năng lực nhận thức KHTN (NT): Nhận biết và nêu được các điều kiện tự nhiên ảnh hưởng đến sự nảy mầm của hạt (độ ẩm, ánh sáng, nhiệt độ, chất dinh dưỡng trong đất); Trình bày được vai trò của thực vật trong cân bằng hệ sinh thái và bảo vệ môi trường; Giải thích được vì sao hạt giống gieo ngoài tự nhiên khó nảy mầm đúng nơi do tác động của các yếu tố tự nhiên và nhân tạo; Phân tích được mối quan hệ giữa cấu tạo hạt giống, điều kiện môi trường và khả năng nảy mầm; Trình bày được ý nghĩa của việc sử dụng vật liệu tự phân hủy trong thiết kế "bóng gieo mầm xanh" nhằm bảo vệ môi trường.

Năng lực tìm hiểu tự nhiên (TH): Trình bày được thành phần và công dụng của một số phân bón hóa học; Đề xuất được phương án tìm hiểu về một số tính chất của một số vật liệu, nguyên liệu, thông dụng; Đề xuất, lựa chọn phương án bảo vệ hạt giống và cung cấp dưỡng chất cho hạt giống trong quá trình gieo mầm.

Năng lực vận dụng kiến thức, kĩ năng đã học (VD): VD1. Phát hiện vấn đề, đặt câu hỏi định hướng huy động kiến thức, kĩ năng thuộc nội dung liên quan đến chủ đề "chất và sự biến đổi của chất" và chủ đề "Vật Sống"; VD2. Lập kế hoạch, đề xuất và lựa chọn phương án. Thực hiện kế hoạch, rút ra kết luận và đánh giá phương án đã chọn; VD3. Kiến tạo tri thức mới và đưa ra hướng cải tiến cho sản phẩm STEAM. Thể hiện thái độ và hành động ứng xử phù hợp với vấn đề phát triển bền vững.

Năng lực chung: Giao tiếp và hợp tác (HT): Trong quá trình thảo luận, thực hành thí nghiệm, làm việc nhóm; Giải quyết vấn đề và sáng tạo (GQ): lựa chọn giải pháp trong tổng số các giải pháp nhằm đảm bảo phù hợp với điều kiện thực tiễn.

Phẩm chất: Trung thực (TT): Trong báo cáo kết quả sản phẩm, thí nghiệm; Trách nhiệm (TN): có trách nhiệm trong quá trình tiến hành thực hiện nội dung chủ đề, trách nhiệm trong khi tiến hành thí nghiệm; Chăm chỉ (CC): có tinh thần tự giác nghiên cứu bài học ở nhà, ở lớp, quyết tâm hoàn thành các công việc đã đề ra.

STEAM: Science (S): Các điều kiện cần thiết cho hạt nảy mầm (nhiệt độ, nước, ánh sáng, không khí, chất dinh dưỡng trong đất. Vai trò của cây xanh trong cân bằng hệ sinh thái và bảo vệ môi trường.

Technology (T): Lựa chọn được vật liệu tự nhiên, thân thiện môi trường (đất sét, bột giấy, bột gạo, than hoạt tính, phân trùn quế,…). Thực hiện được quy trình công nghệ: trộn vật liệu - tạo khuôn - phơi khô - kiểm tra độ bền; Engineering (E): Vẽ được sơ đồ mô hình cấu tạo bóng (lớp ngoài, nhân hạt, độ dày, kích thước,…). Xây dựng quy trình thử nghiệm, đánh giá và cải tiến sản phẩm dựa trên kết quả thực tế (kiểm tra độ bền, khả năng giữ ẩm, tỷ lệ nảy mầm); Art (A): Thiết kế, trang trí bóng hoặc bao bì mang thông điệp "Gieo mầm xanh - Gieo sự sống. Vận dụng màu sắc, hình khối hài hòa, thể hiện sự sáng tạo, gần gũi thiên nhiên nhằm thể hiện cảm xúc, thái độ tích cực đối với bảo vệ môi trường; Math (M): Tính được kích thước, khối lượng phù hợp của từng quả bóng để dễ ném và đảm bảo đủ hạt giống. Tính tỉ lệ pha trộn giữa các vật liệu bên trong quả bóng nhằm đảm bảo đủ lượng cần thiết cho hạt nảy mầm.

* *Học liệu:* Nội dung của học liệu (https://bom.so/doWT5r): gồm phiếu học tập (PHT) 1, 2; Bảng kiểm 1, 2 và 3; Rubric 1, 2, 3, 4; Thang đo.

* Thiết bị dạy học: Laptop; Dụng cụ: Nhiệt kế, giấy bìa cứng, đĩa thủy tinh, hạt giống,...

* Thời lượng dạy học: Gồm 3 tiết thực hiện tại lớp và 40 ngày thực hiện tại nhà.

** Tiến trình dạy học:*

Hoạt động 1. Xác định vấn đề (10 phút)

Mục tiêu: Tạo hứng thú cho HS và VD1, TN.

Tổ chức thực hiện:

- HS quan sát video (https://www.youtube.com/watch?v=Ii0AozxlMu8) về cảnh quan rừng tại Việt Nam. GV đặt ra vấn đề: *Tầm quan trọng của rừng đối với con người? Tình trạng bảo vệ và chăm sóc rừng/cây xanh ở khu vực mà em sinh sống như thế nào? Làm thế nào để trồng cùng một lúc nhiều cây xanh và chăm sóc chúng đúng cách?* Dựa vào các câu hỏi đặt ra, HS đưa ra những nhận định ban đầu và trình bày cách giải quyết.

- Thông qua câu trả lời của HS, GV kết nối các câu trả lời để kết luận: "*Như vậy cây xanh có nhiều lợi ích đối với sự phát triển của con người và các sinh vật khác trên hành tinh này".*

Phương pháp đánh giá: Câu trả lời của HS.

Như vậy, thông qua hoạt động này đã tạo hứng thú học tập, đồng thời giúp HS đặt được vấn đề và phát triển năng lực VD1.

Hoạt động 2. Nghiên cứu kiến thức nền và đề xuất giải pháp

a. Giai đoạn 1: Hệ thống hoá kiến thức (35 phút)

Mục tiêu: NT, TH, VD1, TT, CC, HT.

Tổ chức thực hiện: GV chia nhóm HS thành 2 nhóm chuyên gia và giao PHT 1. HS thực hiện thử nghiệm tại nhà với những nguyên liệu, vật liệu phù hợp để kiểm tra lý thuyết về ảnh hưởng của phân bón và các điều kiện tự nhiên đối với nảy mầm và sinh trưởng của cây.

Phương pháp đánh giá: Quan sát, dựa vào PHT 1 và bảng kiểm 1.

b. Giai đoạn 2: Tổng hợp kiến thức nền (30 phút)

Mục tiêu: NT, TH, VD1, TN, CC, HT.

Tổ chức thực hiện: HS hoạt động theo nhóm mảnh ghép, nghiên cứu PHT 2. Đại diện nhóm HS trình bày kết quả thí nghiệm ảnh hưởng của các yếu tố tự nhiên và phân bón hóa học đối với sự phát triển của hạt giống. GV tổng hợp kiến thức nền và công bố kết quả phần bài tập chuẩn bị trước ở nhà của HS.

Phương án đánh giá: HS đánh giá bài thuyết trình của nhóm khác bằng rubric 2, GV sử dụng bảng kiểm 3.

c. Đề xuất các phương pháp (15 phút)

Mục tiêu: NT, TH, VD1, TN, CC.

Tổ chức thực hiện: HS tiến hành thảo luận theo nhóm dưới hình thức khăn trải bàn để đề xuất các phương pháp cung cấp đầy đủ các yếu tố cần thiết để đảm bảo cây trồng nảy mầm thuận lợi. Nhóm trưởng ghi nhận và cập nhật giải pháp đã lựa chọn lên google doc của lớp.

Phương pháp đánh giá: Đánh giá HS thông qua bảng kiểm 2.

Như vậy, qua hoạt động này, việc phát triển năng lực VD1 đã được lặp đi lặp lại nhiều lần nhằm nâng cao năng lực VDKTKNĐH cho HS.

Hoạt động 3. Lựa chọn giải pháp và lập kế hoạch (45 phút)

Mục tiêu: TH, VD2, GQ, TN, TT, CC.

Tổ chức thực hiện:

- HS tiến hành thảo luận để lựa chọn ra phương án thực hiện chế tạo "bóng gieo mầm xanh" tại nhà, lựa chọn dụng cụ, thiết bị,... Nhóm trưởng ghi nhận và tổng hợp vào bảng nhật ký công việc.

- HS thảo luận (thời gian 15 phút) để xác định bước tiến hành chế tạo, lập kế hoạch và phân công nhiệm vụ vào bảng phân công. HS thống nhất ý kiến.

Phương pháp đánh giá: Sử dụng bảng kiểm 3 và rubric 1

Như vậy, qua hoạt động này đã hình thành và phát triển VD2 của NL VDKTKNĐH cho HS.

Hoạt động 4. Chế tạo mẫu, thử nghiệm và đánh giá (ở nhà)

Mục tiêu: NT, TH, VD2, TN, TT, CC.

Tổ chức thực hiện: HS vận dụng quy trình thiết kế kĩ thuật để làm sản phẩm STEAM "Bóng gieo mầm xanh" thông qua việc xây dựng bảng vẽ thiết kế, chế tạo và thử nghiệm thiết bị tại nhà (minh họa Hình 1 và Hình 2). Nhóm trưởng cập nhật tình hình thực hiện kế hoạch cho GV thông qua Microsoft Sway bằng các hình ảnh/video. GV đôn đốc, cập nhật tiến độ thực hiện và đưa ra định hướng giúp HS giải quyết các khó khăn trong quá trình nghiên cứu, chế tạo. Bên cạnh việc thiết kế sản phẩm, HS đề xuất xây dựng bảng kiểm để đánh giá mức độ hoàn thiện của sản phẩm.

* Yêu cầu cần đạt của sản phẩm: (1) Tăng 20% hiệu quả nảy mầm cho hạt giống so với phương pháp gieo thông thường; (2) Hạt giống có thể nảy mầm trong điều kiện đất thiếu dưỡng chất và không có người chăm sóc; (3) Có sự đầu tư về nghệ thuật cho sản phẩm thể hiện thông qua màu sắc, chất liệu, trang trí, ý tưởng trình bày giải pháp trong thực tiễn; (4) Lựa chọn các chất liệu phù hợp với mục đích, sử dụng nguyên liệu có sẵn trong gia đình và nguyên liệu tái chế có sẵn tại địa phương.

Phương pháp đánh giá: GV quan sát (thông qua báo cáo tiến độ của HS) kết hợp rubric 1; HS tự đánh giá sơ bộ sản phẩm của nhóm mình dựa trên các yêu cầu cần đạt.

Như vậy, qua hoạt động này VD1, VD2 của NL VDKTKNĐH đã được tập trung phát triển.

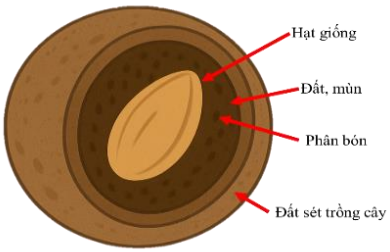
Hoạt động 5. Chia sẻ, thảo luận và điều chỉnh (45 phút)

Mục tiêu: TH, VD3, HT, CC, TT, TN.

Tổ chức thực hiện: Nhóm HS lần lượt lên báo cáo về thành quả nhóm mình (minh hoạ Hình 2, 3). GV cho các nhóm HS tiến hành tự đánh giá đồng đẳng thông qua phiếu rubric 3; GV đánh giá sản phẩm của nhóm HS.

Phương pháp đánh giá: Cá nhân HS tự đánh giá bằng thang đo và rubric 3, nhóm HS đánh giá lẫn nhau thông qua rubric 4.

Qua kế hoạch dạy học STEAM trên, 3 thành tố của NL VDKTKNĐH đã được tái diễn liên tục trong các hoạt động và được đánh giá liên tục để đảm bảo cung cấp thông tin cho người dạy và người học giúp điều chỉnh quá trình dạy học. Đồng thời, dựa trên bảng kiểm 3 GV có thể đánh giá về sự tiến bộ của các năng lực chung, năng lực đặc thù môn KHTN và phẩm chất của người học.



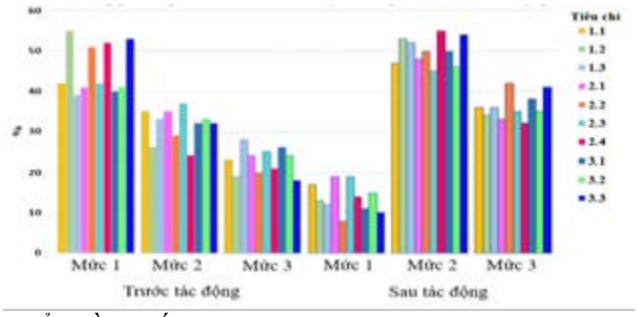
Hình 1. Sơ lược ý tưởng

Hình 2. Sản phẩm STEAM Bóng gieo mầm xanh

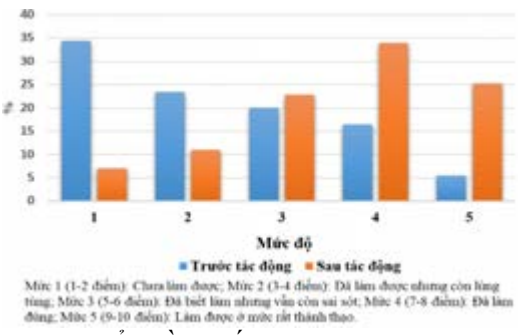
Hình 3. Báo cáo PowerPoint của nhóm HS

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

TNSP được tiến hành thông qua phương pháp nghiên cứu thực nghiệm kiểm tra trước và sau tác động đối với các nhóm ngẫu nhiên trong năm học 2024-2025 tại Trường THCS Đoàn Thị Điểm (phường Ninh Chử, tỉnh Khánh Hòa) với nhóm đối chứng (45 HS) và nhóm thực nghiệm (42 HS). Trong đó, kế hoạch dạy học STEAM được áp dụng trong chủ đề "chất và sự biến đổi của chất" môn KHTN lớp 8 để phát triển NL VDKTKNĐH cho người học (các bước tiến hành nghiên cứu được thể hiện thông qua đường link sau: https://bom.so/LxQYfl). Phương pháp đánh giá căn cứ vào 10 tiêu chí đã được xây dựng ở Bảng 2 và được biểu diễn cụ thể trong bảng kiểm 1, rubric 3 và điểm số bài kiểm tra thường xuyên giữa nhóm HS lớp đối chứng và nhóm thực nghiệm. Dựa trên kết quả từ rubric 3, thang đo và kết quả bài kiểm tra của người học, nhóm nghiên cứu đã xây dựng được các biểu đồ trực quan và bảng biểu nhằm biểu thị về kết quả của nghiên cứu như sau:



Biểu đồ 1. Kết quả đánh giá NL VDKTKNĐH thông qua rubric 3 của HS lớp 8 trước và sau tác động của nhóm thực nghiệm



Biểu đồ 2. Kết quả thang đo NL VDKTKNĐH của HS trước và sau tác động

Thông qua kết quả thực nghiệm sư phạm, dựa trên biểu đồ 1 và biểu đồ 2, có thể thấy rằng trước tác động, phần lớn HS chỉ đạt ở mức 1-2, thể hiện năng lực vận dụng kiến thức, kỹ năng để giải quyết vấn đề trong đời sống (VDKTKNĐH) còn hạn chế. Tuy nhiên, sau tác động, tỷ lệ HS đạt mức 3-5 tăng rõ rệt, đặc biệt ở mức 4-5 cho thấy HS đã làm chủ và vận dụng kiến thức một cách thành thạo hơn. Kết quả bài kiểm tra định lượng cũng cho thấy điểm trung bình sau tác động (7,342) cao hơn so với trước tác động (6,192). Đồng

thời, phép kiểm chứng t-test phụ thuộc có giá trị p < 0,05, chứng tỏ sự khác biệt có ý nghĩa thống kê; độ ảnh hưởng (ES = 1,054) đạt mức rất lớn. Yếu tố Nghệ thuật (Art) được thể hiện nổi bật trong bài học thông qua việc kích thích tư duy sáng tạo và yêu cầu học sinh thiết kế các sản phẩm có tính thẩm mỹ cao. Bên cạnh đó, các yếu tố Kỹ thuật, Khoa học và Công nghệ cũng được tích hợp qua việc đề xuất quy trình sản xuất và ứng dụng kiến thức liên ngành để giải quyết vấn đề. Như vậy, có thể khẳng định rằng việc vận dụng dạy học theo định hướng STEAM đã nâng cao rõ rệt NL VDKTKNĐH của học sinh. Ngoài ra, thông qua quan sát và đánh giá bằng rubric 3, nghiên cứu cũng ghi nhận sự tiến bộ tích cực về phẩm chất học tập, tinh thần hợp tác và khả năng sáng tạo của học sinh.

Bảng 1. Bảng tổng hợp tham số kết quả bài kiểm tra nhóm trước và sau tác động

Bài kiểm tra	**Điểm trung bình ($\overline{X}$)**	**Phương sai (s_i^2)**	**Độ lệch chuẩn (S)**	**t-test phụ thuộc**	**Độ ảnh hưởng (ES)**
Trước tác động	6,192	1,189	1,090	$5{,}296\times10^{-6}$	1,054
Sau tác động	7,342	0,568	0,754		

4. KẾT LUẬN

Việc phát triển các thành phần của năng lực KHTN nói chung và các năng lực thành phần của NL VDKTKNĐH là điều cần thiết trong quá trình dạy học chủ đề "chất và sự biến đổi của chất" môn KHTN lớp 8 cũng như ở các môn học và các khối lớp khác. Bằng việc dạy học STEAM nhằm giúp người học phát triển toàn diện về đức - trí - thể - mỹ. Nhóm nghiên cứu đã thiết kế bài dạy minh hoạ và thông qua kết quả thực nghiệm sư phạm cho thấy: NL VDKTKNĐH và các năng lực, phẩm chất theo chương trình giáo dục phổ thông 2018 của người học sẽ được phát triển khi người học được học tập theo mô hình STEAM với những vấn đề, nhiệm vụ từ thực tiễn. Từ đó đã chứng tỏ được dạy học STEAM có ảnh hưởng quan trọng đến sự phát triển của NL VDKTKNĐH trong môn KHTN và có thể áp dụng rộng rãi ở các môn học khác. Như vậy, GV có thể vận dụng dạy học STEAM trong nhiều chủ đề và môn học khác nhau nhằm tạo điều kiện để phát triển NL VDKTKNĐH nhằm đáp ứng nhu cầu đổi mới trong giáo dục hiện nay.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Rayner G. M. and Papakonstantinou. - Employer perspectives of the current and future value of STEM graduate skills and attributes: An Australian study, J. Teach. Learn. Grad. Employab. **6** (1) (2015) 110-115. DOI. 10.21153/jtlge2015vol6no1art576.
2. Bộ Giáo dục và Đào tạo. - Công văn số 3089/BGDĐT-GDTrH ngày 14/8/2020 về triển khai giáo dục STEM trong giáo dục trung học, (2020).
3. Bộ Giáo dục và Đào tạo. - Công văn số 909/BGDĐT-GDTH ngày 8/3/2023 về việc hướng dẫn tổ chức hoạt động giáo dục STEM trong giáo dục Tiểu học, (2023).
4. Shukshina L. V., Gegel L. A., Erofeeva M. A., Levina I. D., Chugaeva U. Y. and Nikitin O. D. - STEM and STEAM education in Russian education: Conceptual framework, Educ. Stud. **17** (10) (2021). https://doi.org/10.29333/ejmste/11184.
5. Li Z. - Reflections of STEAM education concept on art and design education in the context of digitalization, Educ. Reform Dev. **6** (3) (2024) 176-184.
6. Nyaaba M., Akanzire B. N. and Mohammed S. H. - Prioritizing STEAM education from the start: The path to inclusive and sustainable STEAM education, Int. J. STEM Educ. Sustain. **4** (1) (2024) 54-69. DOI. 10.31730/osf.io/kjz78.
7. Đặng Văn Sơn, Nguyễn Thùy Linh, Phạm Thị Bình. - Tổ chức hoạt động giáo dục STEM trong dạy học mạch nội dung "Chất có ở xung quanh ta" (Khoa học Tự nhiên 6) nhằm phát triển năng lực vận dụng kiến thức, kĩ năng cho học sinh, Tạp chí Giáo dục **24** (2024) 20-26.

8. Lê Minh Tuấn Khoa, Trang Quang Vinh. - Tổ chức dạy học chủ đề "Sắc màu thực vật" (Khoa học Tự nhiên 8) theo hướng giáo dục STEAM, Tạp chí Giáo dục **23** (Special Issue) (2023) 168-174.
9. Nguyễn Thị Thanh, Hoàng Thị Phương, Trần Trung Ninh. - Phát triển năng lực vận dụng kiến thức vào thực tiễn cho học sinh thông qua việc vận dụng lí thuyết kiến tạo vào dạy học Hoá học 10, Tạp chí Giáo dục **342** (2014) 53-59.
10. Lê Thanh Oai, Phan Thị Thanh Hội. - Sử dụng bài tập để rèn luyện kĩ năng vận dụng kiến thức, kĩ năng đã học cho học sinh trong dạy học sinh học trung học phổ thông, Tạp chí Giáo dục **452** (2019) 57-60.
11. Đặng Thị Thuận An, Lê Quốc Thắng, Nguyễn Sỹ Cường, Đặng Quang Tiến. - Xây dựng và sử dụng bài tập thực tiễn nhằm phát triển năng lực vận dụng kiến thức, kĩ năng cho học sinh trong dạy học môn Hóa học trung học phổ thông, Tạp chí Giáo dục **23** (Special Issue 7) (2023) 107-113.
12. Nguyen T. K. A., Vo V. D. E. and Nguyen Q. B. - Integrating the 5E instructional model and STEM to develop representation competency in the topic of "substances and their transformations" for the 8th-grade natural science students, HNUE J. Sci. **68** (4) (2023) 191-202. DOI. 10.18173/2354-1075.2023-0094.
13. Meier B., Nguyễn Văn Cường. - Lí luận dạy học hiện đại, Nhà xuất bản Đại học Sư phạm, 2014, (in Vietnamese).
14. Hoàng Thị Tuyết. - Giáo dục STEM, STEAM và STREAM từ góc nhìn thế giới và Việt Nam, Tạp chí Khoa học Giáo dục Việt Nam **19** (3) (2023) 68-73.
15. Bộ Giáo dục và Đào tạo. - Chương trình giáo dục phổ thông - Chương trình tổng thể (ban hành kèm theo Thông tư số 32/2018/TT-BGDĐT ngày 26/12/2018 của Bộ trưởng Bộ GD-ĐT, (2018).
16. Sousa D. A. and Pilecki T. P. - From STEM to STEAM: Using brain-compatible strategies to integrate the arts, 2013, (in English).
17. Phạm Diệu Linh. - Vai trò của nghệ thuật trong phương pháp giáo dục STEAM, Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp **11** (3) (2021) 38-46.
18. Bộ Giáo dục và Đào tạo. - Chương trình giáo dục phổ thông môn Khoa học Tự nhiên (ban hành kèm theo Thông tư số 32/2018/TT-BGDĐT ngày 26/12/2018 của Bộ trưởng Bộ GD-ĐT), (2018).
19. Nguyễn Thị Kim Ánh, Võ Văn Duyên Em, Nguyễn Quý Bảo, - Phát triển năng lực vận dụng kiến thức kĩ năng đã học trong dạy học STEAM chủ đề hoá học hữu cơ bậc trung học phổ thông, HNUE J. Sci. **70** (1A) (2025) 151-163. DOI: 10.18173/2354-1075.2025-0028.

Developing representative competency through STEAM teaching project "Green Seed Ball" the topic "substances and their transformations" in grade 8 science

Abstract. STEAM education centers the learner, fostering their holistic intellectual, physical, and aesthetic development. Moreover, STEAM facilitates the connection between theory and practice for learners. In lower secondary Natural Sciences, it is essential to foster and develop students' scientific competence, particularly their scientific application competency. This study focuses on designing the STEAM lesson "Green Seed Ball" within the topic 'Substances and Their Transformations' in Grade 8 Natural Sciences. The research process involved a situational survey and pedagogical experiment, employing a cross-sectional survey method combined with a pre-test–post-test experimental design on randomized groups. The results demonstrated positive development in learners' competencies, confirming both the feasibility and the necessity of applying the STEAM approach to enhance students' representative competency.

Keywords: *ESD*, STEAM teaching, scientific application competency, matter and its transformations, green seed ball.

DOI: 10.15625/vap.2025.0128

Vận dụng tư duy hệ thống trong dạy học môn Khoa học tự nhiên hướng tới phát triển bền vững: Nghiên cứu trường hợp chủ đề "Khai thác tài nguyên từ vỏ Trái Đất"

Thái Hoài Minh[1], Kiều Phương Hảo[2], Phan Nguyễn Minh Thư[3,*]

[1]*Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh*

[2]*Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2*

[3] *Trường THCS Nguyễn Trãi, Tỉnh Đắk Lắk*

[*]Emails: *minhth@hcmue.edu.vn, kieuphuonghao@hpu2.edu.vn, 4701401060@student.hcmue.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Phát triển bền vững là một trong những định hướng trọng tâm của thế kỷ XXI, được xem là nền tảng cho sự phát triển lâu dài của các quốc gia. Giáo dục vì phát triển bền vững (Education for Sustainable Development – ESD) hướng tới việc giúp người học hiểu mối quan hệ giữa con người, môi trường, kinh tế và xã hội, qua đó hình thành khả năng tư duy phức hợp, giải quyết vấn đề và hành động có trách nhiệm.

Ở Việt Nam, môn Khoa học tự nhiên (KHTN) ở cấp trung học cơ sở được thiết kế theo định hướng tích hợp giữa Vật lý, Hóa học, Sinh học và Khoa học Trái Đất, nhằm giúp học sinh hiểu các hiện tượng tự nhiên trong mối quan hệ tương tác và phụ thuộc lẫn nhau [1]. Một trong những mục tiêu của môn học là "*vận dụng được kiến thức, kĩ năng về khoa học tự nhiên để giải thích những hiện tượng thường gặp trong tự nhiên và trong đời sống; những vấn đề về bảo vệ môi trường và phát triển bền vững; ứng xử thích hợp và giải quyết những vấn đề đơn giản liên quan đến bản thân, gia đình, cộng đồng*" [2]. Điều này cho thấy việc gắn kết dạy học KHTN với mục tiêu phát triển bền vững là yêu cầu tất yếu trong bối cảnh đổi mới giáo dục hiện nay.

Trên thế giới, tư duy hệ thống (TDHT) được xem là công cụ then chốt để phát triển năng lực nhận thức và hành động bền vững. Theo Ho [3], việc giảng dạy theo tiếp cận hệ thống giúp học sinh hiểu sâu hơn về các mối liên hệ nền tảng giữa những hiện tượng tự nhiên, từ đó hình thành cách nhìn tổng thể thay vì tách biệt từng khái niệm. Tư duy hệ thống đồng thời thể hiện bản chất liên ngành của khoa học và góp phần giúp người học tiếp cận hiệu quả các vấn đề toàn cầu như biến đổi khí hậu, quản lý tài nguyên hay ô nhiễm môi trường [4, 5]. Kết quả từ dự án Tư duy hệ thống trong giáo dục hoá học (Systems Thinking in Chemistry Education - STICE) cho thấy, việc áp dụng tư duy hệ thống trong dạy học giúp học sinh hình dung lĩnh vực hóa học như một mạng lưới khái niệm có mối quan hệ chặt chẽ, thay vì những đơn vị kiến thức rời rạc [5]. Trên cơ sở đó, York và Orgill [6] đã phát triển khung ChEMIST gồm năm đặc điểm cốt lõi của tư duy hệ thống, từ đó định hướng việc thiết kế và tối ưu hóa hoạt động dạy học dựa trên tư duy hệ thống. Các nghiên cứu gần đây của Talanquer & Szozda [7], Vuorio và cộng sự [8] tiếp tục củng cố quan điểm này, xem tư duy hệ thống như một phương thức tiếp cận toàn diện giúp người học phân tích hiện tượng phức tạp và nhận diện mối liên hệ giữa khoa học với phát triển bền vững.

Tại Việt Nam, khái niệm TDHT vẫn còn tương đối mới. Nguyễn Thị Tuyết Hạnh [9] bước đầu đã đề cập đến khả năng áp dụng tư duy hệ thống trong dạy học nhằm mở rộng hiểu biết về các mối quan hệ phức hợp và nâng cao năng lực giải quyết vấn đề của sinh viên. Các nghiên cứu gần đây như của Vũ Thị Hương Giang & Kiều Phương Hảo [10] về tích hợp giáo dục phát triển bền vững trong dạy học STEM ở phần Hóa học hữu cơ lớp 11 cũng cho thấy tính khả thi và hiệu quả của việc gắn giáo dục phát triển bền vững với các môn khoa học. Tuy vậy, việc vận dụng TDHT vào dạy học môn KHTN ở bậc THCS vẫn còn thiếu các nghiên cứu thực nghiệm cụ thể, đặc biệt là những minh chứng về tác động của TDHT đối với sự phát triển năng lực giải quyết vấn đề và ý thức bền vững của học sinh.

Xuất phát từ những cơ sở lý luận và thực tiễn nêu trên, nghiên cứu này được thực hiện nhằm vận dụng tiếp cận tư duy hệ thống trong dạy học môn Khoa học tự nhiên hướng tới phát triển bền vững, thông qua nghiên cứu trường hợp chủ đề "Khai thác tài nguyên từ vỏ Trái Đất" trong chương trình lớp 9. Có thể thấy rằng, TDHT là tiền đề cho việc hình thành và nâng cao NL GQVĐ có chiều sâu nhằm thúc đẩy ý thức và hành động với mục đích thực hiện hóa mục tiêu PTBV. Ngược lại các vấn đề PTBV chính là môi trường thực tiễn để TDHT và NL GQVĐ được hình thành và phát triển hoàn thiện. Nghiên cứu tập trung làm rõ hiệu quả của việc vận dụng tiếp cận tư duy hệ thống trong dạy học môn Khoa học tự nhiên đối với sự phát triển năng lực giải quyết vấn đề và ý thức về phát triển bền vững của học sinh, từ đó bước đầu đánh giá tính khả thi và ý nghĩa thực tiễn của cách tiếp cận này trong giáo dục hướng tới phát triển bền vững.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Nghiên cứu được thực hiện theo phương pháp hỗn hợp bao gồm hai giai đoạn chính. Giai đoạn thứ nhất là thiết kế và tổ chức tiến trình dạy học chủ đề "Khai thác tài nguyên từ vỏ Trái Đất" dựa trên khung lý thuyết tư duy hệ thống của York & Orgill [6]. Ở giai đoạn thứ hai, thực nghiệm sư phạm được tiến hành nhằm đánh giá tác động của cách tiếp cận này đến năng lực giải quyết vấn đề và ý thức về phát triển bền vững của học sinh.

Thực nghiệm sư phạm được tiến hành tại Trường THCS Nguyễn Trãi, tỉnh Đắk Lắk, trong học kỳ II năm học 2024–2025. Mẫu nghiên cứu gồm 40 học sinh lớp 9 (trong đó có học sinh dân tộc thiểu số học tập trong điều kiện lớp học còn hạn chế về cơ sở vật chất, khả năng tiếp cận công nghệ thông tin, các phương pháp dạy học còn hạn chế). Học sinh được học theo tiến trình dạy học vận dụng tư duy hệ thống trong chủ đề "Khai thác tài nguyên từ vỏ Trái Đất".

Công cụ chính được sử dụng trong nghiên cứu gồm phiếu đánh giá năng lực giải quyết vấn đề, phiếu quan sát lớp học và phân tích sản phẩm học tập. NL GQVĐ được HS tự đánh giá thông qua phiếu tự đánh giá trước và sau khi học chủ đề. Phép thử T-test phụ thuộc để sử dụng để kiểm tra ý nghĩa về mặt thống kê của sự chênh lệch giá trị trung bình trước tác động và sau tác trên nhóm học sinh, từ đó khẳng định sự khác biệt có ý nghĩa về năng lực giải quyết vấn đề và ý thức về phát triển bền vững của học sinh khi tham gia bài học có vận dụng tiếp cận tư duy hệ thống. Phiếu quan sát lớp học tập trung vào các biểu hiện của NL GQVĐ thông qua chuỗi hoạt động của bài học. Đồng thời sản phẩm học tập như sơ đồ hệ thống, bài báo cáo của nhóm... được phân tích để đánh giá chiều sâu nhận thức và mức độ hành động hướng tới phát triển bền vững của học sinh. Nhóm nghiên cứu cũng tiến hành phỏng vấn ngắn với học sinh sau hoạt động học tập để thu thập thêm các dữ liệu đánh giá bài học từ học sinh.

Dữ liệu định lượng được xử lý bằng phần mềm SPSS 26.0. Dữ liệu định tính được phân tích bằng phương pháp mã hóa chủ đề, tập trung vào các minh chứng về sự hình thành và phát triển năng lực giải quyết vấn đề, khả năng nhận diện mối quan hệ hệ thống và ý thức hành động bền vững của học sinh.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

3.1. Tư duy hệ thống

Các hiện tượng quanh ta tồn tại dưới dạng những hệ thống đa tầng, tương tác liên tục. Vì vậy, khả năng hiểu, điều hướng và phân tích đặc điểm cùng hành vi của hệ thống là một năng lực cần được bồi dưỡng ở mọi cấp học [3].

Tư duy hệ thống (TDHT) cung cấp các nguyên lí và phương pháp để can thiệp, tìm hiểu tình huống thực tiễn và thúc đẩy thay đổi mang tính xây dựng [13]. Ở góc độ nhận thức, đó là khả năng huy động đồng thời kĩ năng phân tích và tích hợp để hiểu, liên kết hệ thống đang xét với hành vi động của nó từ một phối cảnh tổng thể [14]. Orgill và cộng sự [5] đưa ra cách vận hành TDHT thông qua sử dụng nhiều công cụ và khung tư duy để làm sáng tỏ các hiện tượng phức tạp trong/ giữa những hệ thống tự nhiên và nhân tạo; qua đó giúp nhận ra khả năng phân tích, xác định các biến gây ảnh hưởng đến hệ thống và nhận thấy những hành vi, kết quả phức tạp có thể xảy ra khi xem toàn bộ hệ thống mà không thể dự đoán được nếu chỉ phân tích thành phần riêng lẻ. Arnold & Wade [14] coi TDHT là tập hợp kĩ năng phân tích nhằm xác định ranh giới–cấu phần–quan hệ, dự báo hành vi và đề xuất hướng giải quyết phù hợp. Theo Checkland [15], TDHT là tư duy toàn thể, thừa nhận rằng cái "toàn bộ" quan sát được có thể chỉ là một phần của tổng thể lớn hơn; thuộc

tính "nổi bật" (emergence) chỉ xuất hiện ở cấp độ toàn hệ thống. Trong giáo dục KHTN, Lavi & Bertel [16] mô tả TDHT như cách phân tích các hiện tượng vật lí–hóa học–sinh học (và tổ hợp của chúng) như những hệ thốn. Dựa trên các nghiên cứu và quan niệm của mỗi tác giả, có thể hiểu TDHT là cách tiếp cận toàn diện, kết hợp kĩ năng phân tích–tổng hợp để nhận diện cấu phần, quan hệ, phản hồi và thuộc tính nổi bật, từ đó lí giải và xử lí vấn đề phức tạp.

Từ tám đặc điểm của TDHT do Assaraf & Orion đưa ra [17] và những tinh chỉnh gần đây do Szozda và cộng sự đề xuất trong giáo dục hóa học [18] [7], năm đặc điểm chính của TDHT phù hợp bối cảnh lớp học KHTN có thể kể đến bao gồm: (1) xác định thành phần/quy trình của hệ thống; (2) nhận diện kết nối trong–ngoài hệ thống và với môi trường; (3) nhận thức đa chiều, kể cả các "chiều ẩn"; (4) hiểu tính tuần hoàn và vòng phản hồi; (5) nhận diện hành vi "mới nổi" theo thời gian. Trong đó, hành vi mới nổi là dấu hiệu đặc trưng của TDHT vì phản ánh năng lực nhìn toàn cục thay vì cộng gộp cơ học các phần.

Mô hình phân cấp TDHT của Assaraf & Orion [17], được Orgill và cộng sự [5] vận dụng cho giáo dục hóa học gồm ba cấp: (i) phân tích thành phần; (ii) tổng hợp – gồm nhận diện quan hệ, quan hệ động, tổ chức cấu phần theo mạng lưới, hiểu tính tuần hoàn; (iii) triển khai – khái quát hóa, nhận diện chiều ẩn, tư duy theo thời gian (hồi tưởng–dự báo). Mỗi cấp độ đều đi kèm câu hỏi gợi mở (ví dụ: "Thành phần nào liên quan?", "Có vòng phản hồi nào lặp lại?", "Mô hình này khái quát sang hệ khác ra sao?"), từ đó định hướng khung thiết kế hoạt động học tập với các mức độ khác nhau.

Năm 2024, Talanquer và cộng sự đã đề xuất khung tiến trình dạy học hóa học vận dụng tiếp cận tư duy hệ thống nhằm hướng dẫn và tạo điều kiện cho việc lập kế hoạch, thực hiện và đánh giá các đơn vị, môđun hoặc bài học tích hợp hiệu quả [7] .

Hình 1. Sơ đồ khung tiến trình dạy học hóa học vận dụng tiếp cận tư duy hệ thống của Talanquer và cộng sự [7]

Trong mô hình này, ở đoạn thiết kế dạy học theo tiếp cận tư duy hệ thống, giáo viên cần thực hiện bốn nhiệm vụ: (1) bối cảnh hóa – chọn bối cảnh gần gũi, có ý nghĩa để khơi gợi hứng thú và nhận thức vấn đề; (2) tập trung – xác định hệ thống con, phạm vi bài học và mục tiêu trọng tâm, đồng thời kết nối với trải nghiệm của học sinh; (3) định nghĩa – phác thảo mục tiêu học tập đa chiều về nội dung, hoạt động, kĩ năng và năng lực xã hội; (4) thiết kế – xây dựng chuỗi hoạt động có chủ đích gắn với nội dung, bối cảnh và tài nguyên.

Khi tổ chức dạy học, học sinh tham gia các hoạt động học tập theo trình tự (1) lập bản đồ (xác định thành phần–quan hệ và góc nhìn hệ thống), (2) phóng to (đào sâu khái niệm, phân tích vòng nhân quả bằng công cụ/mô phỏng), (3) thu nhỏ (nhận diện thuộc tính và hành vi mới nổi ở cấp độ hệ thống) và (3) kết nối (liên hệ giữa các hệ thống tự nhiên–xã hội, cân nhắc đánh đổi). Học sinh thường được yêu cầu hoàn thành sản phẩm học tập là sơ đồ tóm tắt hệ thống, trình bày mối liên hệ và điều chỉnh sơ đồ sau thảo luận/thuyết trình để củng cố tri thức.

Giai đoạn đánh giá gồm đánh giá thường xuyên và đánh giá tổng kết nhằm cung cấp phản hồi kịp thời, kiểm tra khả năng áp dụng ý tưởng, kĩ năng TDHT và năng lực xã hội. Trong bước cuối cùng - phản ánh, giáo viên sử dụng dữ liệu đánh giá để điều chỉnh thiết kế–tổ chức bài học, tối ưu hỗ trợ học sinh và nâng cao hiệu quả học tập.

3.2. Thiết kế tiến trình vận dụng tư duy hệ thống trong dạy học chủ đề "Khai thác tài nguyên từ vỏ Trái Đất" môn Khoa học tự nhiên lớp 9 nhằm phát triển năng lực giải quyết vấn đề cho học sinh

Dựa trên khung giáo dục dạy học theo TDHT trong Hóa học của Talanquer & Szozda [7], kết hợp các thành tố NL GQVĐ và đặc thù môn KHTN ở THCS, tiến trình vận dụng TDHT cho chủ đề "Khai thác tài nguyên từ vỏ Trái Đất"[1] được đề xuất như sau.

Giai đoạn thiết kế: Giáo viên giữ vai trò chủ đạo trong lập kế hoạch bài dạy (KHBD) và hoàn thành bốn nhiệm vụ.

(1) Bối cảnh hóa: lựa chọn bối cảnh gần gũi, có ý nghĩa với học sinh (khai thác bô-xit, khai thác cát, than, đá vôi…) để khơi gợi hứng thú và tạo nền tảng xác định hệ thống – hệ thống con.

(2) Tập trung: xác định rõ các hệ thống con trọng tâm (tài nguyên, công nghệ khai thác, môi trường, sức khỏe – xã hội, kinh tế – quản trị…) và các mối tương tác.

(3) Định nghĩa: cụ thể hóa mục tiêu học tập đa chiều (nội dung, phương pháp – kĩ thuật, sản phẩm, tiêu chí đánh giá) gắn với các thành tố NL GQVĐ.

(4) Thiết kế: triển khai thành chuỗi hoạt động học tập phù hợp bối cảnh, sử dụng mẫu KHBD theo Công văn 5512 để bảo đảm tính nhất quán giữa mục tiêu – nội dung – tổ chức – đánh giá.

Tiến trình đề xuất gồm chuỗi 4 hoạt động học.

Hình 2. Ví dụ bản đồ hệ thống "Khai thác nhiên liệu hoá thạch

Hoạt động 1. Học sinh quan sát video, hình ảnh, số liệu địa phương; giáo viên dùng câu hỏi gợi mở để học sinh xác định vấn đề trọng tâm và lập bản đồ hệ thống bao gồm thành phần, mối quan hệ và logic kết nối giữa các thành phần thông qua hoạt động lập bản đồ hệ thống. Khi học sinh lần đầu tiếp cận bản đồ hệ thống, GV cần hướng dẫn HS sắp đặt các khái niệm phù hợp vào sơ đồ. Ví dụ, nội dung chính cần được đặt chính giữa, các hệ thống con xung quanh, sử dụng mũi tên kèm theo từ dẫn để chỉ ra sự ảnh hưởng của các hệ thống con đến vấn đề và ngược lại. Đây là bước đầu giúp HS khơi gợi, kích thích TDHT, là cơ hội để HS chia sẻ kiến thức kinh nghiệm liên quan đến vấn đề.

Khi tổ chức dạy học, học sinh tham gia các hoạt động học tập theo trình tự (1) lập bản đồ (xác định thành phần–quan hệ và góc nhìn hệ thống), (2) phóng to (đào sâu khái niệm, phân tích vòng nhân quả bằng công cụ/mô phỏng), (3) thu nhỏ (nhận diện thuộc tính và hành vi mới nổi ở cấp độ hệ thống) và (3) kết nối (liên hệ giữa các hệ thống tự nhiên – xã hội, cân nhắc đánh đổi). Học sinh thường được yêu cầu hoàn thành sản phẩm học tập là sơ đồ tóm tắt hệ thống, trình bày mối liên hệ và điều chỉnh sơ đồ sau thảo luận/thuyết trình để củng cố tri thức.

Giai đoạn đánh giá gồm đánh giá thường xuyên và đánh giá tổng kết nhằm cung cấp phản hồi kịp thời, kiểm tra khả năng áp dụng ý tưởng, kĩ năng TDHT và năng lực xã hội. Trong bước cuối cùng - phản ánh,

[1] *Chi tiết kế hoạch bài dạy minh hoạ:* https://tinyurl.com/mrsxfbdf

giáo viên sử dụng dữ liệu đánh giá để điều chỉnh thiết kế – tổ chức bài học, tối ưu hỗ trợ học sinh và nâng cao hiệu quả học tập.

Hoạt động 2. Học sinh đào sâu tìm hiểu đặc điểm của các thành phần chính và tương tác giữa chúng; giáo viên có thể tổ chức cho học sinh làm thí nghiệm, quan sát và thao tác trên mô phỏng (PhET…), tham gia trò chơi học tập, thực hiện phân tích số liệu để làm rõ vòng nhân – quả và phản hồi; từ đó bước đầu nêu hướng giải quyết. Ví dụ với nội dung khai thác nhiên liệu hóa thạch, học sinh nhận diện nhu cầu năng lượng của đời sống và chuỗi tác động đến tài nguyên – môi trường – sức khỏe thông qua quan sát video, hình ảnh và tham gia trò chơi Carbon Quest.

Hoạt động 3. Học sinh phân tích thuộc tính và hành vi mới nổi ở cấp hệ, điều chỉnh sơ đồ ban đầu, thảo luận tác động của từng thành phần, từ đó đề xuất giải pháp giảm thiểu và kiểm soát rủi ro. Ví dụ, học sinh hoàn thành bản độ nhận thức về Khai thác nhiên liệu hoá thạch, chu trình carbon, hiệu ứng nhà kính..., từ đó thảo luận về yếu tố chính tác động tích cực và tiêu cực đến sự ấm lên toàn cầu.

Hoạt động 4. Học sinh hoàn thiện sản phẩm (poster, mô hình, thuyết trình, video tuyên truyền), lí giải các đánh đổi kinh tế–xã hội–môi trường và kết nối hệ tự nhiên với hệ xã hội; giáo viên tổ chức đánh giá quá trình và tổng kết, kết hợp tự đánh giá và đánh giá đồng đẳng theo tiêu chí công khai.

Mối liên hệ giữa 4 hoạt động với 4 bước trong khung lí thuyết TDHT và các biểu hiện NL GQVĐ được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Mối liên hệ giữa tiến trình hoạt động học theo tiếp cận tư duy hệ thống với chuỗi hoạt động theo Công văn 5512 và các biểu hiện của năng lực giải quyết vấn đề.

	Hoạt động 1	**Hoạt động 2**	**Hoạt động 3**	**Hoạt động 4**
Bước thực hiện trong lí thuyết TDHT	Lập bản đồ	Phóng to	Thu nhỏ	Kết nối
Hoạt động tương ứng với CV 5512	Mở đầu	Hình thành kiến thức mới	Luyện tập	Vận dụng
Biểu hiện NLGQVĐ	Phát hiện vấn đề	Đề xuất giải pháp	Chia sẻ giải pháp	Đánh giá giải pháp

Giai đoạn đánh giá và phản hồi: Đánh giá được thực hiện xuyên suốt nhằm cung cấp phản hồi kịp thời cho học sinh và dữ liệu cải tiến dạy học cho giáo viên. Đánh giá thường xuyên được thực hiện xuyên suốt bài học thông qua bảng quan sát NL GQVĐ. Đánh giá tổng kết xem xét mức độ đạt mục tiêu (áp dụng khái niệm, mô hình hóa hệ thống, nhận diện phản hồi, đề xuất giải pháp khả thi và có cân nhắc đánh đổi). Sau mỗi bài/chuỗi bài, giáo viên phản tỉnh, điều chỉnh nhiệm vụ học tập, học liệu và cách tổ chức lớp học nhằm tối ưu hóa sự tham gia, chiều sâu nhận thức và năng lực giải quyết vấn đề của học sinh.

Tiến trình trên cho phép vận dụng linh hoạt theo quy mô bài học. Với chủ đề có nội dung rộng và phức tạp, nên triển khai một chuỗi hoạt động đầy đủ bốn bước; với bài học đơn lẻ, có thể chọn một vài bước trọng tâm nhưng vẫn bảo đảm logic hệ thống và định hướng phát triển NL GQVĐ.

3.3. Đánh giá năng lực giải quyết vấn đề của học sinh trong bài học xây dựng theo tiếp cận tư huy hệ thống

Kế thừa các nghiên cứu về cấu trúc năng lực và yêu cầu chương trình , nghiên cứu này sử dụng khung của Phan Đồng Châu Thủy & Nguyễn Thị Ngân [11], gồm 4 thành tố: (1) Phát hiện vấn đề; (2) Đề xuất giải pháp; (3) Giải quyết vấn đề; (4) Đánh giá kết quả thực hiện. Cách tiếp cận này tương thích với quan niệm của Nguyễn Đức Huân [12]: phát triển NL GQVĐ cho học sinh là phát triển khả năng vận dụng kiến thức, kĩ năng đã học để nhận diện – làm rõ vấn đề – lựa chọn và thực thi giải pháp – đánh giá, điều chỉnh.

Trên cơ sở khung lí thuyết nêu trên và tiến trình dạy học theo tư duy hệ thống (TDHT), nghiên cứu đề xuất các tiêu chí và mức độ đánh giá ở Bảng 2. Các tiêu chí và mức độ được sự đồng thuận cao của các chuyên gia.

Bảng 2. Khung năng lực giải quyết vấn đề.

Thành tố	Chỉ báo chính	M1 – Chưa đạt	M2 – Tối thiểu	M3 – Khá	M4 – Tốt
1. Phát hiện vấn đề	Nhận diện tình huống có vấn đề; xác định khoảng trống thông tin; nêu câu hỏi trọng tâm	Nhận diện tình huống chưa rõ ràng; nêu vấn đề mơ hồ, rời rạc, không xác định được nội dung cần giải quyết	Xác định được tình huống và vấn đề cơ bản nhưng còn chung chung; câu hỏi đặt ra chưa thật sự trọng tâm	Nhận diện được vấn đề rõ; chỉ ra được nguyên nhân hoặc điểm sai khác ban đầu trong tình huống	Xác định rõ vấn đề, nêu được bối cảnh, giới hạn, mối liên hệ và câu hỏi trọng tâm phù hợp với mục tiêu giải quyết
2. Đề xuất giải pháp	Thu thập và lựa chọn thông tin có liên quan đến vấn đề; phân biệt được thông tin chính – phụ Đưa ra phương án; lập luận theo quan hệ nhân–quả; dự kiến nguồn lực và rủi ro	Chưa xác định được thông tin cần thiết, sử dụng thông tin rời rạc hoặc sai lệch Đề xuất ý tưởng hoặc giải pháp đơn lẻ, thiếu căn cứ hoặc không phù hợp với thông tin thu thập	Xác định được một số thông tin cơ bản liên quan đến vấn đề nhưng còn thiếu tính hệ thống Nêu 1–2 phương án có lí do cơ bản, nhưng chưa thể hiện rõ mối quan hệ nhân–quả hoặc các yếu tố ảnh hưởng	Thu thập được các thông tin liên quan, biết phân loại hoặc tóm lược được các yếu tố chính của vấn đề Đề xuất được nhiều phương án có lập luận dựa trên quan hệ nhân–quả, nhận diện một số yếu tố ràng buộc	Lựa chọn và tổng hợp được thông tin từ nhiều nguồn, phân tích mối quan hệ giữa các thông tin, chỉ ra được khoảng trống cần bổ sung Đề xuất đa phương án, có tiêu chí so sánh, lập luận chặt chẽ theo quan hệ nhân–quả hoặc vòng phản hồi, dự báo được nguồn lực, rủi ro và hệ quả theo thời gian
3. Giải quyết vấn đề	Lựa chọn phương án phù hợp; mô hình hóa/thiết kế quy trình; thu thập–xử lí dữ liệu; điều chỉnh theo phản hồi	Thực hiện rời rạc, không theo trình tự hoặc quy trình rõ ràng; dữ liệu thu thập sơ sài hoặc không chính xác	Xây dựng quy trình sơ lược, có bước thực hiện nhưng thiếu logic hoặc thiếu kiểm soát dữ liệu	Thực hiện theo quy trình tương đối hợp lí; có minh chứng dữ liệu và bước điều chỉnh ban đầu khi có phản hồi	Quy trình chặt chẽ, logic; thu thập và xử lí dữ liệu đầy đủ, có căn cứ khoa học; điều chỉnh linh hoạt theo dữ liệu và phản hồi
4. Đánh giá kết quả thực hiện	So sánh với mục tiêu/tiêu chí; phân tích chênh lệch; đề xuất cải tiến; cân nhắc tác động KT–XH–MT	Nhận xét cảm tính, không so sánh với tiêu chí hoặc mục tiêu đề ra	Đánh giá cơ bản dựa trên kết quả đạt được, ít dẫn chứng; nêu được một số điểm chưa phù hợp	Phân tích được mức độ đạt mục tiêu, có chứng cứ cụ thể; nêu nguyên nhân của chênh lệch	Đánh giá dựa trên chứng cứ; so sánh đầy đủ với mục tiêu; đề xuất cải tiến hợp lí và cân nhắc tác động KT–XH–MT theo hướng phát triển bền vững

Bộ công cụ đánh giá NL GQVĐ khi vận dụng TDHT được thiết kế nhằm bảo đảm tính khách quan và khả năng định lượng. Dựa trên bảng tiêu chí ở Bảng 2, ba phiếu đánh gía được phát triển để sử dụng trong tiến trình dạy học, bao gồm: (1) Phiếu giáo viên đánh giá NL GQVĐ, sử dụng rubric bốn mức cho từng chỉ báo ở bốn thành tố và áp dụng khi quan sát hoạt động, chấm sản phẩm; (2) Phiếu học sinh tự đánh giá NL GQVĐ có cấu trúc tương ứng với rubric, đồng thời bổ sung phần tự phản tỉnh về điểm mạnh, điểm cần cải thiện và kế hoạch điều chỉnh; (3) Phiếu giáo viên đánh giá sản phẩm học tập (sơ đồ hệ thống, báo cáo, poster/video) với các tiêu chí: tính đúng đắn khoa học; mức độ thể hiện TDHT (thành phần, quan hệ, vòng phản hồi, hành vi mới nổi); tính khả thi và bền vững của giải pháp; chất lượng trình bày và hợp tác. Quy trình sử dụng bao gồm học sinh sử dụng hiếu tự đánh giá trước và sau bài học, giáo viên sử dụng phiếu đánh giá NL GQVĐ để quan sát, ghi nhận biểu hiện của HS, đồng thời sử dụng phiếu 3 để đánh giá sản phẩm học tập.

3.4. Kết quả thực nghiệm sư phạm và bàn luận

3.4.1. Kết quả thực nghiệm sư phạm

Kết quả tự đánh giá năng lực giải quyết vấn đề (GQVĐ) của học sinh (Bảng 1) cho thấy mức độ đạt được của học sinh tăng lên sau quá trình tác động. Điểm trung bình chung tăng từ 1,47 trước tác động (TTĐ)

lên 1,87 sau tác động (STĐ) trên thang điểm 4, phản ánh sự tiến bộ tổng thể của học sinh trong việc nhận diện, đề xuất, thực hiện và đánh giá giải pháp. Sự thay đổi lớn nhất được ghi nhận ở tiêu chí "*Nêu được vấn đề cần giải quyết*" (tăng 0,55 điểm, từ 1,48 lên 2,03), cho thấy tác động tích cực của hoạt động lập bản đồ hệ thống trong giai đoạn mở đầu bài học. Các tiêu chí "*Nêu được các thông tin liên quan*" và "*Tự đánh giá kết quả thực hiện*" cũng có sự cải thiện đáng kể (tăng lần lượt 0,40 và 0,43 điểm), thể hiện học sinh đã biết huy động thông tin, đề xuất hướng giải quyết và bước đầu hình thành khả năng phản tư về quá trình học. Ngược lại, tiêu chí "*Thực hiện giải quyết vấn đề*" có mức tăng thấp nhất (0,28 điểm), cho thấy học sinh vẫn còn gặp khó khăn trong việc thực thi quy trình, thu thập và xử lí dữ liệu hoặc điều chỉnh hành động dựa trên phản hồi. Kiểm định T-test phụ thuộc cho thấy sự khác biệt giữa trước và sau tác động có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$), khẳng định tiến bộ năng lực giải quyết vấn đề của học sinh.

Bảng 3. Kết quả tự đánh giá năng lực giải quyết vấn đề của học sinh

NL thành phần	**Tiêu chí đánh giá**	**Điểm đạt được**		**Độ chênh lệch**	**p**
		TTĐ	**STĐ**		
Phát hiện vấn đề	1. Nêu được vấn đề cần giải quyết trong nhiệm vụ được giao	1,48	2,03	**0,55**	$8,00*10^{-6}$
Đề xuất giải pháp	2. Nêu được các thông tin liên quan.	1,45	1,85	0,4	$1,57.10^{-3}$
	3. Đề xuất giải pháp giải quyết vấn đề.	1,48	1,83	0,35	$1.11.10^{-3}$
Giải quyết vấn đề	4. Thực hiện giải quyết vấn đề.	1,45	1,73	0,28	$4,60.10^{-3}$
Đánh giá kết quả thực hiện	5. Tự đánh giá kết quả thực hiện.	1,50	1,93	**0,43**	$1,38.10^{-3}$
Điểm trung bình		**1,47**	**1,87**	**0,4**	**$2,67.10^{-7}$**

Các nhận xét của 2 GV tổ chức lớp thực nghiệm và GV dự giờ về NL GQVĐ của HS trong việc vận dụng TDHT hướng tới PTBV bước đầu cho thấy HS đã có sự phát triển ở hầu hết các thành tố trong năng lực giải quyết vấn đề. Và đáng lưu ý nhất là thành tố "*Nêu được vấn đề cần giải quyết*" giữ vai trò nền tảng, giúp học sinh xác định đúng bản chất tình huống để định hướng các bước giải quyết tiếp theo. Khi phát hiện vấn đề chính xác, học sinh có thể đề xuất giải pháp phù hợp, sáng tạo và khả thi hơn. Phát triển tốt năng lực này còn góp phần hình thành tư duy phản biện và định hướng hành động hướng tới phát triển bền vững.

Hình 3. Một số sản phẩm của học sinh ở hoạt động 4

Qua dự giờ, phỏng vấn ngắn giáo viên bộ môn và phân tích sản phẩm học tập của học sinh, có thể rút ra một số nhận định. Trước thực nghiệm, giáo viên ghi nhận học sinh gặp khó khăn khi phân tích và giải quyết vấn đề do cách tiếp cận rời rạc, thiếu kết nối thông tin; học sinh thường nhìn vấn đề ở một khía cạnh hẹp nên giải pháp thiếu toàn diện, hiệu quả thấp. Sau khi áp dụng tư duy hệ thống, giáo viên nhận thấy sự thay đổi rõ

rệt: học sinh tiếp cận kiến thức có cấu trúc hơn, biết kết nối các yếu tố, phân tích mối quan hệ và đề xuất giải pháp hợp lí, nhìn vấn đề trong tổng thể và cân nhắc các ràng buộc. Giáo viên cũng cho rằng việc vận dụng tư duy hệ thống giúp bản thân học hỏi thêm phương pháp tổ chức hoạt động, từ đó tiếp tục ứng dụng trong thực tiễn giảng dạy để phát triển năng lực giải quyết vấn đề cho học sinh. Bên cạnh đó, HS luôn định hướng và đưa ra các giải pháp, sản phẩm hướng tới PTBV thông qua việc tìm hiểu, liên kết cái mối quan hệ giữa con người, môi trường, kinh tế và xã hội nhờ THDT qua đó giải quyết vấn đề triệt để, hiểu quả, thiết thực, phù hợp với lứa tuổi.

Bên cạnh các tín hiệu tích cực, giáo viên phản hồi một số điểm cần điều chỉnh để tiến trình mượt mà và phù hợp với năng lực học sinh: hoạt động lập bản đồ ở phần mở đầu còn tốn thời gian, cần giản lược thao tác và hướng dẫn cụ thể hơn; điều kiện cơ sở vật chất (kết nối Internet, máy chiếu) đôi lúc hạn chế tiến độ; học sinh vùng núi còn ít cơ hội tiếp cận nguồn thông tin và phương pháp học hiện đại, cần tăng cường hỗ trợ. Các minh chứng lớp học cho thấy chuỗi hoạt động được triển khai theo bốn bước: phát hiện vấn đề (video/tình huống gợi mở, lập bản đồ hệ thống), đề xuất giải pháp (khai thác thông tin, điều chỉnh sơ đồ, nêu phương án khả thi), thực hiện giải pháp (chế tạo sản phẩm, báo cáo – phản biện), tự đánh giá kết quả (tự/đồng đẳng, phản hồi của giáo viên). Sản phẩm như sơ đồ hệ thống, mô hình, infographic, poster và báo cáo miệng cho thấy học sinh đã hiểu rõ vấn đề, nêu lập luận mạch lạc, sử dụng khái niệm khoa học chính xác và thể hiện được các quan hệ–phản hồi trong hệ thống.

3.4.2. Thảo luận

Những kết quả trên cho thấy năng lực giải quyết vấn đề của học sinh đã được cải thiện rõ rệt cả về định lượng lẫn định tính khi được học theo hướng tư duy hệ thống (TDHT). Thành tố "*phát hiện vấn đề*" tăng mạnh nhất, phản ánh hiệu quả của hoạt động lập bản đồ hệ thống trong việc kích hoạt tư duy phân tích, giúp học sinh xác định đúng bản chất tình huống, từ đó đề xuất giải pháp phù hợp, khả thi và có tính sáng tạo. Năng lực này cũng góp phần hình thành tư duy phản biện và hành động có trách nhiệm hướng tới phát triển bền vững.

Kết quả cũng cho thấy năng lực "thực hiện giải quyết vấn đề" vẫn còn hạn chế, phù hợp với đặc điểm của chuỗi hoạt động thiết kế theo TDHT chưa có pha yêu cầu học sinh thể hiện đầy đủ việc thực hành, xử lí dữ liệu và đánh giá chứng cứ. Điều này gợi ý rằng nên phối hợp TDHT với các mô hình dạy học dự án hoặc STEM để tăng cường trải nghiệm thực hành và năng lực thao tác khoa học.

Kết quả cũng cho thấy sự tiến bộ rõ ở các chỉ báo "nhận diện quan hệ–vòng phản hồi", "đa phương án có tiêu chí so sánh" và "đánh giá dựa chứng cứ", phù hợp với khung ChEMIST nhấn mạnh thành phần – quan hệ – phản hồi – biến thiên theo thời gian – hành vi toàn hệ [6]. Phát hiện này cũng tương hợp với STICE và tổng quan của Flynn, khẳng định TDHT giúp người học chuyển từ tư duy tuyến tính sang cách nhìn liên ngành, từ đó lí giải hiện tượng phức hợp và đề xuất giải pháp khả thi [5][4]. Gắn nhiệm vụ với bối cảnh địa phương làm học sinh cân nhắc các đánh đổi kinh tế – xã hội – môi trường, đúng khuyến nghị về tích hợp TDHT với giáo dục vì phát triển bền vững của Talanquer & Szozda, Vuorio và cộng sự [7][8].

Trong nước, nghiên cứu kế thừa cấu trúc NL GQVĐ bốn thành tố của Phan Đồng Châu Thủy & Nguyễn Thị Ngânvà định hướng tổ chức dạy học của Nguyễn Đức Huân, nhưng đóng góp mới ở việc gắn kết đặc trưng TDHT vào từng thành tố năng lực, xây dựng rubric đa nguồn (GV – HS – sản phẩm) để lượng hóa tiến bộ và kiểm chứng chéo dữ liệu [11][12]. So với nhiều báo cáo trước chủ yếu mô tả định tính, cách tiếp cận này tăng tính tin cậy và khả năng vận dụng trong lớp học KHTN THCS.

Tuy nhiên, nghiên cứu vẫn còn hạn chế về quy mô và thời lượng, mới tiến hành trong một trường và trong một học kì nên khả năng khái quát chưa cao. Do đó, cần mở rộng mẫu, kéo dài can thiệp, bổ sung chỉ báo hành vi bền vững ngoài lớp học và thử nghiệm đa chủ đề (năng lượng tái tạo, nước, chất thải) để kiểm tra tính ổn định của hiệu quả của việc vận dụng tiếp cận TDHT trong dạy học môn KHTN [5][8].

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu vận dụng tư duy hệ thống (TDHT) trong dạy học chủ đề "Khai thác tài nguyên từ vỏ Trái Đất" ở môn Khoa học tự nhiên lớp 9 cho thấy tiếp cận này góp phần nâng cao năng lực giải quyết vấn đề (NL GQVĐ) và định hướng hành động vì phát triển bền vững của học sinh. Tiến trình dạy học được thiết kế

theo chuỗi lập bản đồ – phóng to – thu nhỏ – kết nối, gắn với bối cảnh địa phương và yêu cầu của Chương trình GDPT 2018, giúp học sinh chuyển từ cách tiếp cận tuyến tính sang nhìn nhận vấn đề trong một hệ thống có thành phần, quan hệ, vòng phản hồi và hành vi theo thời gian; từ đó xác định vấn đề rõ nét, đề xuất đa phương án có tiêu chí so sánh, dự báo hệ quả và cân nhắc các đánh đổi kinh tế – xã hội – môi trường. Kết quả định lượng cho thấy điểm NL GQVĐ của nhóm thực nghiệm tăng có ý nghĩa thống kê so với trước can thiệp và so với nhóm đối chứng; kết quả định tính qua quan sát, sản phẩm và phỏng vấn củng cố bằng chứng về tiến bộ ở mô hình hóa hệ thống, lập luận dựa trên chứng cứ và tính khả thi của giải pháp. Nghiên cứu đồng thời đề xuất quy trình dạy học theo TDHT khả thi ở bậc THCS cùng bộ công cụ đánh giá gắn trực tiếp với các chỉ báo TDHT, tạo cơ sở phản hồi kịp thời và lượng hóa tiến bộ. Tuy nhiên, nghiên cứu mới triển khai tại một trường trong một học kì; do đó cần mở rộng mẫu, kéo dài thời gian thực nghiệm và thử nghiệm trên các chủ đề KHTN khác để đánh giá toàn diện hơn về tính khả thi và hiệu quả.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Giáo dục và Đào tạo, (26/12/2018), Chương trình Giáo dục phổ thông tổng thể, Ban hành kèm theo Thông tư số 32/2018/TT-BGDĐT của Bộ trưởng Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Bộ Giáo dục và Đào tạo, (26/12/2018), Chương trình Giáo dục phổ thông môn Khoa học tự nhiên (Ban hành kèm theo Thông tư số 32/2018/TT-BGDĐT).
3. Ho, F. M. (2019). Turning Challenges into Opportunities for Promoting Systems Thinking through Chemistry Education. Journal of Chemical Education, **96**(12), 2764–2776. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00309
4. Flynn, A. B., Orgill, M., Ho, F. M., York, S., Matlin, S. A., Constable, D. J. C., & Mahaffy, P. G. (2019). Future Directions for Systems Thinking in Chemistry Education: Putting the Pieces Together. Journal of Chemical Education, **96**(12), 3000–3005. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00637
5. Orgill, M. K., York, S., & Mackellar, J. (2019). Introduction to Systems Thinking for the Chemistry Education Community. Journal of Chemical Education, **96**(12), 2720–2729. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00169
6. York, S., & Orgill, M. K. (2020). ChEMIST Table: A Tool for Designing or Modifying Instruction for a Systems Thinking Approach in Chemistry Education. Journal of Chemical Education, **97**(8), 2114–2129. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00382
7. Talanquer, V., & Szozda, A. R. (2024). An Educational Framework for Teaching Chemistry Using a Systems Thinking Approach. In Journal of Chemical Education, **101**(5), 1785–1792. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.4c00216
8. Vuorio, E., Pernaa, J., & Aksela, M. (2024). Lessons for Sustainable Science Education: A Study on Chemists' Use of Systems Thinking across Ecological, Economic, and Social Domains. Education Sciences, **14**(7). https://doi.org/10.3390/educsci14070741
9. Nguyễn, T. T. H. (2015). Áp dụng tư duy hệ thống trong học tập ở đại học. Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp, **16**, 42-46. https://doi.org/10.52714/dthu.16.10.2015.266
10. Vũ, T.H.G & Kiều, P.H. (2024). Tích hợp giáo dục phát triển bền vững trong dạy học chủ đề STEM phần hydrocarbon, hóa học hữu cơ lớp 11. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, **3**(24).
11. Phan, Đ.C.T và Nguyễn, T.N. (2017). Xây dựng thang đo và bộ công cụ đánh giá năng lực giải quyết vấn đề của học sinh qua dạy học dự án. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Sư phạm TP.HCM, **14**(4), 99–109. DOI: 10.54607/hcmue.js.14.4.2143
12. Nguyễn , Đ.H. . (2022). Tổ chức hoạt động trải nghiệm chủ đề "Năng lượng và cuộc sống" (Môn Khoa học tự nhiên lớp 6) theo hướng phát triển năng lực giải quyết vấn đề cho học sinh. VJE Tạp chí Giáo Dục, **22**(17), 25–30.
13. Soderquist, C., & Overakker, S. (2010). Education for Sustainable Development: A Systems Thinking Approach. In Global Environmental Research.

14. Arnold, R. D., & Wade, J. P. (2015). A definition of systems thinking: A systems approach. Procedia Computer Science, 44(C), 669–678. https://doi.org/10.1016/j.procs.2015.03.050
15. Checkland, P. (2012). Four Conditions for Serious Systems Thinking and Action. Systems Research and Behavioral Science, 29(5), 465–469. https://doi.org/10.1002/sres.2158
16. Lavi, R., & Bertel, L. B. (2024). The System Architecture-Function-Outcome Framework for Fostering and Assessing Systems Thinking in First-Year STEM Education and Its Potential Applications in Case-Based Learning. Education Sciences, 14(7). https://doi.org/10.3390/educsci14070720
17. Assaraf, O. B. Z., & Orion, N. (2005). Development of system thinking skills in the context of earth system education. Journal of Research in Science Teaching, 42(5), 518–560. https://doi.org/10.1002/tea.20061
18. Szozda, A. R., Mahaffy, P. G., & Flynn, A. B. (2023). Identifying Chemistry Students' Baseline Systems Thinking Skills When Constructing System Maps for a Topic on Climate Change. Journal of Chemical Education, 100(5), 1763–1776. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c00955

Applying systems thinking in teaching natural sciences toward sustainable development: a case study on the topic "Exploiting Earth's Resources"

Abstract. Abstract. Sustainable development is one of the key orientations across various fields today, especially in education. This study applies a systems thinking approach to teaching Natural Sciences at the lower secondary level with the aim of developing students' problem-solving competence and actions toward sustainable development. The teaching sequence for the topic "Exploiting Earth's Resources" in the Grade 9 curriculum was designed based on the systems thinking framework proposed by York & Orgill (2020). The learning process consists of four stages: identifying components and relationships within the system, analyzing feedback loops, assessing the impacts of resource exploitation on the environment and society, and proposing solutions oriented toward sustainability. The pedagogical experiment was conducted with 34 Grade 9 students at Nguyen Trai Secondary School, Dak Lak Province, using a mixed-method design that included pre- and post-tests, classroom observation, and analysis of students' learning products. The results indicate that students in the experimental group showed noticeable improvement in problem-solving competence and awareness of sustainable development, initially confirming the effectiveness of applying systems thinking in teaching Natural Sciences toward the goals of sustainable development.

Keywords: Systems thinking, natural science, problem-solving competence, sustainable development, secondary education.

DOI: 10.15625/vap.2025.0129

Ảnh hưởng của tham gia hoạt động ngoại khóa đến hứng thú nghề nghiệp STEM của học sinh THPT Hà Nội

Vũ Phương Liên[1], Nguyễn Thị Thùy Chi[1*], Nguyễn Thị Phương Vy[1], Lý Thanh Loan[2]

[1]*Trường Đại học Giáo dục, Đại học Quốc gia Hà Nội*

[2]*Bộ Giáo dục và Đào tạo*

[*]Emails: *nguyenthithuychi030102@gmail.com*

1. MỞ ĐẦU

Trong bối cảnh hội nhập quốc tế và sự phát triển mạnh mẽ của Cách mạng công nghiệp 4.0, các ngành nghề thuộc lĩnh vực STEM (khoa học, công nghệ, kỹ thuật và toán học) ngày càng giữ vai trò trọng yếu đối với tăng trưởng kinh tế và năng lực cạnh tranh quốc gia. Ở nhiều nước phát triển, giáo dục STEM được xem là chiến lược cốt lõi nhằm bồi dưỡng năng lực đổi mới sáng tạo và chuẩn bị nguồn nhân lực chất lượng cao cho tương lai. Ví dụ, Hoa Kỳ dự báo các ngành nghề STEM sẽ tăng trưởng 10,8% trong giai đoạn 2021–2031, gấp đôi tốc độ của các ngành nghề khác [1],[2] Tại Việt Nam, định hướng phát triển giáo dục STEM đã được khẳng định trong Chỉ thị số 16/CT-TTg (2017) và Chương trình Giáo dục phổ thông 2018. Bên cạnh các hoạt động STEM trong lớp học, hiện nay nhiều trung tâm và công ty giáo dục tư nhân tại Việt Nam cũng đã và đang triển khai giáo dục STEM theo hình thức xã hội hóa, chủ yếu thông qua các hoạt động liên quan đến robot, lập trình, khoa học tại các thành phố lớn như: Hà Nội, Thành phố Hồ Chí Minh và Đà Nẵng. Việc mở rộng các hình thức STEM đa dạng này góp phần tăng cường đa dạng các hình thức giáo dục STEM cho học sinh trung học phổ thông [3].

Trong lĩnh vực hướng nghiệp, hứng thú và sự tự tin STEM được xem là hai yếu tố tâm lý trung tâm có ảnh hưởng mạnh đến lựa chọn nghề nghiệp của học sinh [4-5]. Hứng thú không chỉ là động lực thúc đẩy học tập mà còn là yếu tố dự báo khả năng theo đuổi lâu dài trong các lĩnh vực STEM [2] [6]. Lý thuyết Hướng nghiệp Nhận thức Xã hội (SCCT) chỉ ra rằng tự tin (self-efficacy) là tiền đề hình thành hứng thú (interest), và sự kết hợp của hai yếu tố này đóng vai trò quyết định trong việc học sinh lựa chọn, kiên trì và đạt được thành công trong nghề nghiệp STEM.

Hoạt động ngoại khóa được coi là môi trường học tập bổ sung quan trọng giúp học sinh phát triển toàn diện, tăng cường kỹ năng, và nuôi dưỡng niềm tin vào năng lực bản thân. Đặc biệt với lĩnh vực STEM, ngoại khóa tạo điều kiện cho học sinh trải nghiệm, thực hành và ứng dụng kiến thức vào thực tiễn, từ đó hình thành sự tự tin và hứng thú nghề nghiệp STEM [7-9]. Ba loại hình ngoại khóa STEM gồm hoạt động trong nhà trường, ngoài nhà trường và hoạt động tự do, được xem là những kênh bổ trợ cộng hưởng.

Tuy nhiên, tại Việt Nam các nghiên cứu về ảnh hưởng của hoạt động ngoại khóa đối với hứng thú và sự tự tin STEM của học sinh THPT còn hạn chế. Do đó, việc nghiên cứu đánh giá tác động của ba loại hình hoạt động ngoại khóa lên hứng thú và sự tự tin STEM của học sinh Việt Nam là cần thiết, góp phần cung cấp bằng chứng thực nghiệm cho việc thiết kế và triển khai các chương trình giáo dục STEM hiệu quả hơn.

2. MÔ HÌNH NGHIÊN CỨU VÀ GIẢ THUYẾT

Mô hình nghiên cứu được xây dựng dựa trên Lý thuyết Hướng nghiệp Nhận thức Xã hội (Social Cognitive Career Theory – SCCT) do Lent và cộng sự phát triển 1994 [5] từ nền tảng Lý thuyết Nhận thức Xã hội (Social Cognitive Theory) của Bandura [10]. SCCT nhấn mạnh mối quan hệ động giữa các yếu tố cá nhân, môi trường và hành vi, và đặc biệt hữu ích trong việc phân tích hứng thú và định hướng nghề nghiệp STEM [11].

Trong nghiên cứu này, ba loại hình hoạt động ngoại khóa gồm ngoại khóa trong nhà trường, ngoại khóa ngoài nhà trường và hoạt động tự do liên quan STEM, đóng vai trò là nguồn trải nghiệm học tập (mastery experiences), một trong bốn yếu tố then chốt hình thành và củng cố niềm tin tự hiệu quả theo Bandura. Thông qua việc tham gia, học sinh có cơ hội trải nghiệm thành công, từ đó nâng cao tự tin và hứng thú nghề nghiệp STEM.

Hình 1. Mô hình nghiên cứu

Mô hình nghiên cứu (Hình 1) thể hiện mối quan hệ giữa ba loại hình hoạt động ngoại khóa với tự tin STEM và yêu thích STEM, trong đó tự tin STEM vừa là biến phụ thuộc trực tiếp chịu ảnh hưởng của hoạt động ngoại khóa, vừa là biến trung gian ảnh hưởng đến yêu thích STEM của học sinh.

2.1. Hoạt động ngoại khóa ảnh hưởng đến sự tự tin STEM

Trong khuôn khổ SCCT, sự tự tin được xem là yếu tố nền tảng quyết định cách cá nhân lựa chọn, duy trì và nỗ lực trong các hoạt động học tập và nghề nghiệp. Các hoạt động ngoại khóa STEM đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành và củng cố niềm tin này thông qua kinh nghiệm trực tiếp giải quyết vấn đề, hợp tác nhóm và áp dụng kiến thức vào thực tế [4] [7]. Nghiên cứu cho thấy điểm tự hiệu quả STEM tăng rõ rệt sau các chương trình trải nghiệm thực hành, và số lượng hoạt động ngoại khóa mà sinh viên tham gia có mối tương quan dương đáng kể với mức độ tự hiệu quả tổng thể.

* H1: Việc tham gia các hoạt động ngoại khóa STEM trong nhà trường có ảnh hưởng tích cực đến sự tự tin STEM của học sinh.

* H2: Việc tham gia các hoạt động ngoại khóa STEM ngoài nhà trường có ảnh hưởng tích cực đến sự tự tin STEM của học sinh.

* H3: Việc tham gia các hoạt động tự do liên quan đến STEM có ảnh hưởng tích cực đến sự tự tin STEM của học sinh.

2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến hứng thú nghề nghiệp STEM

Sự yêu thích nghề nghiệp STEM được hiểu là sự thu hút hoặc khuynh hướng cá nhân đối với các lĩnh vực nghề nghiệp STEM [12, 13]. Dưới góc nhìn của SCCT, hứng thú nghề nghiệp được hình thành và phát triển thông qua sự tương tác giữa trải nghiệm học tập và sự tự tin đối với lĩnh vực nghề nghiệp.

Những trải nghiệm tích cực trong học tập và hoạt động thực hành, đặc biệt là trong các môi trường ngoại khóa STEM, có thể tăng cường niềm tin vào năng lực bản thân, từ đó thúc đẩy hứng thú và định hướng nghề nghiệp STEM. Cơ chế ảnh hưởng này được lý giải rằng khi người học tin tưởng vào khả năng của mình

trong việc thực hiện các nhiệm vụ STEM, họ sẽ trải nghiệm cảm xúc thành công, cảm thấy hứng thú hơn, và sẵn sàng đầu tư lâu dài vào lĩnh vực này. Bằng chứng thực nghiệm củng cố cho mối quan hệ này: sự tự tin STEM tăng kéo theo sự gia tăng rõ rệt trong hứng thú nghề nghiệp STEM.

* H4: Việc tham gia các hoạt động ngoại khóa STEM ngoài nhà trường có ảnh hưởng tích cực đến mức độ yêu thích STEM của học sinh.

* H5: Việc tham gia các hoạt động tự do có liên quan đến STEM có ảnh hưởng tích cực đến mức độ tự tin STEM của học sinh.

* H6: Việc tham gia các hoạt động tự do có liên quan đến STEM có ảnh hưởng tích cực đến mức độ yêu thích STEM của học sinh.

* H7: Mức độ tự tin STEM của học sinh có ảnh hưởng tích cực đến mức độ yêu thích STEM.

3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

3.1. Thu thập và phân tích dữ liệu

Đối tượng nghiên cứu gồm 94 học sinh trung học phổ thông (THPT) đến từ nhiều trường khác nhau, được khảo sát thông qua bảng hỏi trực tuyến. Trong tổng số này, có 58 học sinh nữ (61,7%) và 36 học sinh nam (38,3%). Tất cả các học sinh đều đang theo học ở các khối lớp 10–12 và đã từng tham gia các hoạt động học tập hoặc ít nhất tham gia ngoại khóa liên quan đến STEM. Dữ liệu sau đó được làm sạch và phân tích bằng phần mềm Smart PLS mô hình PLS-SEM. Do dữ liệu được thu thập thông qua bảng hỏi tự báo cáo, kết quả có thể chịu ảnh hưởng bởi sai lệch nhận thức chủ quan. Nghiên cứu gợi ý kết hợp phỏng vấn định tính hoặc quan sát khách quan là một số hướng chúng tôi sẽ thực hiện trong tương lai để khắc phục hạn chế trong nghiên cứu này.

3.2. Công cụ đánh giá

Công cụ bảng hỏi gồm 5 nhóm câu hỏi chính với các chỉ số độ tin cậy và độ giá trị hội tụ ở mức chấp nhận được đến tốt:

* Hoạt động có tổ chức trong nhà trường (5 biến): Cronbach’s alpha = 0,870, CR = 0,905, AVE = 0,657.

* Hoạt động có tổ chức ngoài nhà trường (4 biến): Cronbach’s alpha = 0,874, CR = 0,913, AVE = 0,724.

* Hoạt động tự do liên quan đến STEM (6 biến): Cronbach’s alpha = 0,844, CR = 0,884, AVE = 0,559.

* Tự tin STEM (6 biến): Cronbach’s alpha = 0,680, CR = 0,806, AVE = 0,510.

* Yêu thích STEM (5 biến): Cronbach’s alpha = 0,726, CR = 0,826, AVE = 0,544.

Các biến đều có giá trị VIF < 0,5. Bên cạnh đó, tất cả các thang đo đều đạt giá trị phân biệt tốt theo tiêu chí Fornell–Larcker. Dữ liệu cho thấy bộ công cụ đảm bảo độ tin cậy và độ giá trị.

4. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Kết quả mô hình PLS-SEM được trình bày trong Bảng 1. Kết quả cho thấy, trong ba nhóm hoạt động ngoại khóa, chỉ có hoạt động có tổ chức trong nhà trường có ảnh hưởng có ý nghĩa thống kê đến sự tự tin STEM của học sinh (β = 0,449, p = 0,005). Điều này chứng tỏ H1 được chấp nhận, trong khi H2, H3 bị bác bỏ. Hoạt động ngoại khóa giải thích 31,2% sự tự tin của người học. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước cho rằng môi trường học tập có định hướng, được hướng dẫn bởi giáo viên và có mục tiêu rõ ràng giúp học sinh phát triển nhận thức về năng lực bản thân tốt. Về mặt thực tiễn, nhà trường cần tăng cường tổ chức các hoạt động STEM mang tính thực hành, khám phá để tạo cơ hội cho học sinh trải nghiệm thành công và củng cố niềm tin vào khả năng của chính mình.

Đối với hứng thú nghề nghiệp STEM, kết quả cho thấy hoạt động tự do liên quan STEM có ảnh hưởng có ý nghĩa thống kê và mạnh nhất (β = 0,505, p = 0,003), trong khi hoạt động trong và ngoài nhà trường không có ảnh hưởng có ý nghĩa thống kê. Đồng thời, sự tự tin STEM cũng tác động tích cực đáng kể đến hứng thú nghề nghiệp STEM (β = 0,485, p = 0,001). Như vậy, H6 và H7 được chấp nhận. Kết quả này phản

ánh rằng các hoạt động tự do, như nghe podcast khoa học, tham gia diễn đàn công nghệ, hoặc tự chế tạo, sửa chữa, là môi trường linh hoạt và hấp dẫn giúp học sinh hình thành hứng thú nghề nghiệp một cách tự nhiên. Kết quả đồng thời khẳng định vai trò của sự tự tin đến hứng thú nghề nghiệp, phù hợp với Lý thuyết SCCT. Hoạt động ngoại khóa và tự tin nghề nghiệp cũng giải thích 41,6% hứng thú nghề nghiệp.

Bảng 1. Kết quả mô hình

Mối quan hệ giả thuyết	**Hệ số *β***	**p-value**	**Kết luận**
H1: Trong trường → Tự tin	0,449	0,005	Chấp nhận
H2: Ngoài trường → Tự tin	–0,085	0,494	Bác bỏ
H3: Tự do → Tự tin	–0,282	0,126	Bác bỏ
H4: Ngoài trường → Yêu thích	0,203	0,363	Bác bỏ
H5: Trong trường → Yêu thích	–0,038	0,771	Bác bỏ
H6: Tự do → Yêu thích	0,505	0,003	Chấp nhận
H7: Tự tin → Yêu thích	0,485	0,001	Chấp nhận

Kết quả cho thấy, hoạt động có tổ chức trong nhà trường tác động trực tiếp đến sự tự tin, còn hoạt động tự do liên quan STEM ảnh hưởng trực tiếp đến hứng thú nghề nghiệp (đồng thời gián tiếp thông qua sự tự tin). Điều này khẳng định vai trò bổ trợ của cả hai loại hình hoạt động. Kết quả này phù hợp với phát hiện của [1] và [7] về vai trò của trải nghiệm thực hành trong việc nâng cao tự hiệu quả STEM. Tuy nhiên, trong bối cảnh Việt Nam, hoạt động tự do như dự án cá nhân, diễn đàn công nghệ hay học qua nền tảng số lại có sức hấp dẫn mạnh mẽ đối với học sinh, phản ánh xu hướng tự học linh hoạt của thế hệ trẻ trong môi trường giáo dục 4.0.

Ngoài ra, yếu tố văn hóa - xã hội Việt Nam, vốn coi trọng định hướng nghề nghiệp từ gia đình và nhà trường, có thể ảnh hưởng đến mức độ tự tin của học sinh trong lựa chọn lĩnh vực STEM. Các hoạt động trong trường thường được tích hợp trực tiếp vào nội dung học tập hoặc có sự hỗ trợ từ giáo viên. Sự hỗ trợ này có thể đóng vai trò quan trọng trong việc củng cố niềm tin và duy trì hứng thú học tập.

5. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã xác nhận mối quan hệ phức tạp và bổ trợ giữa các loại hình hoạt động ngoại khóa, sự tự tin và hứng thú nghề nghiệp STEM của học sinh THPT. Cụ thể, các hoạt động STEM trong nhà trường là yếu tố quan trọng nhất để xây dựng tự tin STEM, trong khi các hoạt động tự do, tự khám phá là động lực chính để nuôi dưỡng hứng thú nghề nghiệp STEM. Sự tự tin STEM đóng vai trò trung gian tích cực, củng cố thêm hứng thú nghề nghiệp.

Các nhà trường và nhà hoạch định giáo dục cần thiết kế các chương trình trải nghiệm STEM toàn diện, kết hợp hài hòa giữa hoạt động có tổ chức trong trường và khuyến khích hoạt động tự do khám phá. Việc này nhằm nuôi dưỡng lâu dài năng lực, sự tự tin và đam mê nghề nghiệp của thế hệ học sinh tương lai. Về thực tiễn, các nhà trường nên xây dựng chương trình STEM kết hợp giữa hoạt động có tổ chức (thí nghiệm, dự án học tập, cuộc thi khoa học kỹ thuật) và hoạt động tự do khám phá (câu lạc bộ, dự án cá nhân, học qua nền tảng trực tuyến). Giáo viên cần được tập huấn để hướng dẫn học sinh tự đánh giá năng lực, từ đó hình thành sự tự tin và đam mê bền vững với nghề nghiệp STEM. Nhà hoạch định chính sách giáo dục nên có cơ chế hỗ trợ tài chính và chuyên môn cho các mô hình ngoại khóa STEM đa dạng trong trường phổ thông.

Tuy nhiên, nghiên cứu này vẫn tồn tại một số hạn chế, bao gồm dữ liệu dựa trên tự báo cáo (dễ chịu ảnh hưởng của thiên lệch nhận thức) và mẫu khảo sát còn hạn chế về phạm vi. Ngoài ra, mô hình mới chỉ xem xét các mối quan hệ trực tiếp, chưa kiểm định vai trò trung gian hoặc điều tiết của các yếu tố khác như giới tính, thành tích học tập hay sự hỗ trợ từ giáo viên và gia đình. Các nghiên cứu tiếp theo cần mở rộng phạm vi mẫu và kiểm định các mô hình trung gian để hiểu rõ hơn cơ chế tác động giữa các yếu tố này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Gossen D. and Ivey T. - The impact of in- and out-of-school learning experiences in the development of students' STEM self-efficacies and career intentions, J. STEM Educ. Res. **6** (1) (2023) 45-74. https://doi.org/10.1007/s41979-023-00090-0.
2. Maiorca C., Roberts T., Jackson C., Bush S., Delaney A. and Mohr-Schroeder M. - Informal learning environments and impact on interest in STEM careers, Int. J. Sci. Math. Educ. **19** (1) (2020) 45-64. https://doi.org/10.1007/s10763-019-10038-9.
3. Vy N. T. P. - STEM Education in Vietnam Context: A Look at the Past, Present, and Future of STEM Education in Vietnam, Technol. Eng. Educ. (Int. Perspect. Sect., ITEEA) (2025).
4. Drymiotou I., Constantinou C. P. and Avraamidou L. - Enhancing students' interest in science and understandings of STEM careers: the role of career-based scenarios, Int. J. Sci. Educ. **43** (5) (2021) 717-736.
5. Lent R. W., Brown S. D. and Hackett G. - Toward a unifying social cognitive theory of career and academic interest, choice, and performance, J. Vocat. Behav. **45** (1994) 79-122.
6. Chachashvili-Bolotin S., Milner-Bolotin M. and Lissitsa S. - Examination of factors predicting secondary students' interest in tertiary STEM education, Int. J. Sci. Educ. **38** (3) (2016) 366-390.
7. Maiorca C. et al. - Informal learning environments and impact on interest in STEM careers, Int. J. Sci. Math. Educ. **19** (1) (2021) 45-64.
8. Mtika P. - High school students' perspectives of participating in a STEM-related extracurricular programme, Front. Educ. **4** (2019) Art. No. 100.
9. Griffiths T.-L., Dickinson J. and Day C. - Exploring the relationship between extracurricular activities and student self-efficacy within university, J. Furth. High. Educ. (2021).
10. Bandura A. - Social Foundations of Thought and Action: A Social Cognitive Theory, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1986).
11. Lent R. W. et al. - Social cognitive approach to career development: An overview, (1996).
12. Kier M. W., Blanchard M. R., Osborne J. W. and Albert J. L. - The development of the STEM Career Interest Survey (STEM-CIS), Res. Sci. Educ. **44** (3) (2014) 461-481.
13. Diekman A. B., Brown E. R., Johnston A. M. and Clark E. K. - Seeking congruity between goals and roles: A new look at why women opt out of STEM careers, Psychol. Sci. **21** (8) (2010) 1051-1057.

The Impact of Extracurricular Participation on High School Students' STEM Career Interest in Ha Noi

Abstract. This study examines the impact of participation in three types of extracurricular activities (school-based, out-of-school, and self-initiated) on high school students' STEM career interest in Vietnam, with STEM self-efficacy serving as a mediating variable. In the context of Vietnam's efforts to develop a high-quality workforce aligned with the Fourth Industrial Revolution, STEM-related careers have become increasingly essential. However, research on the effects of extracurricular STEM education remains limited. Grounded in the Social Cognitive Career Theory (SCCT), this study surveyed 94 high school students and employed a structural equation modeling approach to analyze the relationships among the variables. The results indicate that participation in extracurricular activities has a positive and significant effect on students' STEM self-efficacy, which in turn enhances their STEM career interest. These findings provide valuable empirical evidence supporting the systematic and experiential design and implementation of extracurricular STEM education programs in schools.

Keywords: Extracurricular activities, STEM career interest, STEM self-efficacy, high school students, Career Theory, STEM education, Social Cognitive Career Theory.

DOI: 10.15625/vap.2025.0130

Ứng dụng phần mềm MoLAR vào dạy học chủ đề "Hydrocarbon" - Hóa học 11 nhằm phát triển năng lực nhận thức Hóa học cho học sinh

Vũ Thị Thu Hoài[1,*], Nguyễn Việt Anh[2,*], Ngô Ngọc Minh[3], Nguyễn Thị Phương Thảo[3], Phạm Thanh Hải[3], Nguyễn Thị Yến Nhi[3], Trần Tuấn Dương[3]

[1]Trường Đại học Giáo dục – Đại học Quốc gia Hà Nội

[2] Học viên cao học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

[3]Sinh viên ngành Sư phạm Hoá học, Trường Đại học Giáo dục – Đại học Quốc gia Hà Nội

*Emails: *1. hoaivtt@vnu.edu.vn, 2.vietanhn357@gmail.com*

1. MỞ ĐẦU

Trong bối cảnh cuộc Cách mạng công nghiệp lần thứ tư đang tác động sâu rộng đến mọi lĩnh vực của đời sống xã hội, việc tích hợp các công nghệ giáo dục hiện đại vào quá trình dạy học trở thành một xu thế tất yếu nhằm nâng cao chất lượng và hiệu quả giáo dục. Công nghệ thực tế ảo tăng cường (Augmented Reality - AR) được nhiều nghiên cứu khẳng định là một giải pháp tiềm năng nhằm trực quan hóa các khái niệm trừu tượng và nâng cao hiệu quả học tập. Arena và cộng sự (2022) cho rằng AR cho phép tạo liên kết giữa thế giới thực và thông tin điện tử, mở rộng khả năng nhận thức của người học. Theo Li và cộng sự (2025), trong một phân tích tổng hợp đã chứng minh rằng AR có tác động tích cực đến kết quả học tập, tăng cường động lực và phát triển kỹ năng tư duy bậc cao. Nghiên cứu của Hoai và cộng sự (2024) cũng chỉ ra rằng việc sử dụng AR trong dạy học Hóa học (DHHH) giúp HS trực quan hóa các cấu trúc phân tử và phản ứng, nhận biết và thông hiểu những khái niệm trừu tượng thành hữu hình, tạo điều kiện cho HS phát triển NL nhận thức sâu sắc hơn. Nechypurenko và cộng sự (2023) bổ sung rằng AR hỗ trợ thí nghiệm ảo an toàn, nâng cao hứng thú và cải thiện sự hiểu biết về các chủ đề phức tạp. Đồng thời, Phạm và nhóm tác giả (2025) bước đầu khai thác tiềm năng AR trong giảng dạy Liên kết hóa học, song ứng dụng vẫn còn hạn chế về quy mô, thời gian và mức độ tích hợp.

Trong dạy học hóa học (DHHH), các nội dung về cấu tạo phân tử hợp chất hữu cơ giữ vai trò quyết định đến tính chất vật lý, hóa học và sự đa dạng trong tự nhiên cũng như trong đời sống của các hợp chất. Hulyadi và cộng sự (2023) khẳng định rằng hợp chất hữu cơ đặc trưng bởi nguyên tố carbon, thường liên kết với hydrogen và các nguyên tố khác như O, N, P, S, halogen, tạo nên sự phong phú về cấu trúc và tính chất. Hurst (2002) chỉ ra cấu trúc phân tử được quyết định bởi loại liên kết, sự sắp xếp không gian và góc liên kết, những yếu tố này quy định đặc tính lý học – hóa học đặc thù của từng phân tử. Tuy nhiên, do các thực thể vi mô như nguyên tử, ion và phân tử không thể quan sát trực tiếp trong đời sống hằng ngày, HS thường gặp khó khăn khi tiếp thu, dễ hiểu sai kiến thức (Griffiths & Preston, 1992; Nahum et al., 2007). Điều này làm cho việc giảng dạy cấu tạo phân tử hợp chất hữu cơ trở thành một thách thức đối với giáo dục phổ thông.

Mặc dù những nghiên cứu trên và các nghiên cứu về AR trong giáo dục đã khẳng định vai trò to lớn của AR trong giáo dục nhằm thu hút sự chú ý, hứng thú học tập và kết quả học tập của HS. Nhưng chưa có những nghiên cứu sâu về việc ứng dụng những lợi thế của AR với PPDH tích cực như dạy học trực quan, dạy học dự án, dạy học giải quyết vấn đề trong DHHH ở phổ thông nhằm phát triển NL cho HS. Bên cạnh đó, nhiều nghiên cứu gần đây nhấn mạnh rằng việc phát triển năng lực nhận thức hóa học (NLNTHH) cần gắn với các PPDH tích cực, trực quan và có sự hỗ trợ của công nghệ số (Phuong Lien & Ngoc Kien, 2025; Trang & Thom, 2023). Mặc dù vậy, các tiếp cận này vẫn còn hạn chế về tính hệ thống, phạm vi thực nghiệm và mức độ ứng dụng công nghệ như AR với các PPDH tích cực để phát huy tiềm năng rộng lớn của công nghệ AR trong giáo dục, phát huy NL cho HS. Do đó, nghiên cứu này đề xuất quy trình sử dụng ứng dụng AR thông qua phần mềm chuyên dụng như MolAR vào dạy học chủ đề Hydrocarbon nhằm mục đích tạo ra

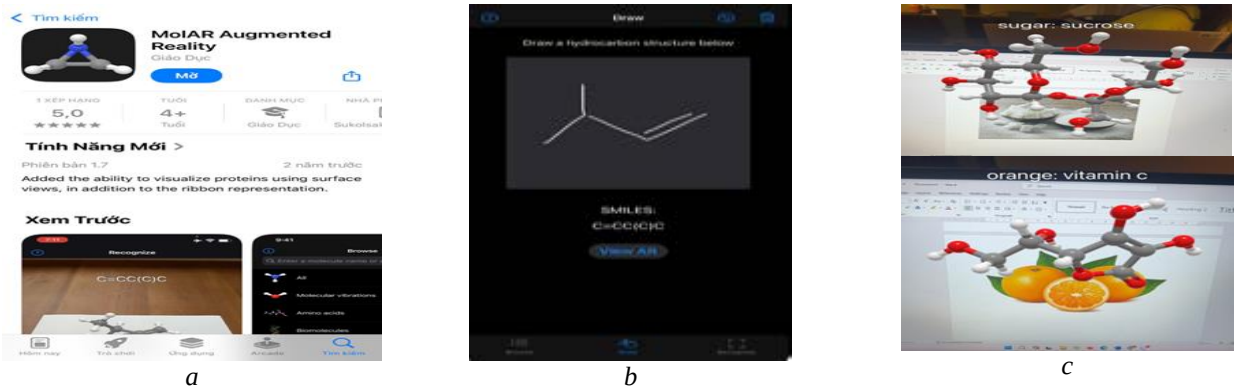
một môi trường học tập tương tác, sinh động, tạo hứng thú học tập. Đồng thời giúp HS dễ dàng hình dung và khám phá thế giới phân tử, từ đó hình thành và phát triển NLNTHH, khơi gợi niềm đam mê khoa học, góp phần nâng cao chất lượng dạy học trường phổ thông.

2. PHẦN MỀM MOLAR VÀ VẤN ĐỀ PHÁT TRIỂN NĂNG LỰC NHẬN THỨC HOÁ HỌC CHO HỌC SINH

2.1. Phần mềm MolAR

MolAR là một ứng dụng hiện đại ứng dụng công nghệ thực tế ảo tăng cường (Augmented Reality – AR) nhằm cải thiện trải nghiệm học tập môn hóa học thông qua phương pháp trực quan, sinh động và tương tác. MolAR được thiết kế để sử dụng trong cả nghiên cứu và giáo dục, cung cấp một nền tảng gần như không có rào cản để trực quan hóa và tương tác với các cấu trúc phân tử 3D theo cách nhập vai độc đáo (Sakshuwong et al., 2022. Ứng dụng hoạt động trên nền tảng iOS, tương thích tốt với thiết bị iPhone, iPad, đảm bảo hiệu suất ổn định và khả năng tái hiện hình ảnh phân tử với độ chính xác cao. Phần mềm này cho phép người dùng dễ dàng chuyển đổi các công thức cấu tạo hóa học thành các mô hình ba chiều (3D) hiển thị trực tiếp trong không gian thực, mang lại khả năng quan sát và thao tác trên các cấu trúc phân tử một cách trực tiếp. Người học có thể xoay, phóng to, thu nhỏ và xem mô hình từ nhiều góc độ khác nhau, từ đó nhận biết rõ ràng hơn về hình dạng, cấu trúc không gian và mối quan hệ giữa các nguyên tử trong hợp chất. Khả năng trực quan hóa này không chỉ giúp tăng cường sự hiểu biết về các nguyên tắc cơ bản của hóa học mà còn hỗ trợ phát triển tư duy không gian, khả năng phân tích và đánh giá các mô hình phân tử phức tạp. Bên cạnh đó, MolAR còn góp phần nâng cao mức độ hứng thú và động lực học tập, tạo ra một môi trường học tập tương tác, chủ động, nơi người học có thể khám phá và trải nghiệm kiến thức hóa học một cách sinh động và có hệ thống. Như vậy, MolAR đại diện cho một công cụ giáo dục tiên tiến, kết hợp giữa công nghệ AR và phương pháp học tập tích cực, như PPDH trực quan, dự án sẽ mở ra những hướng nghiên cứu mới về việc ứng dụng công nghệ tương tác trong giảng dạy và phát triển NLNTHH của HS.

2.2. Quy trình xây dựng sản phẩm MolAR trong dạy học Hoá học hữu cơ



a *b* *c*

Hình 1. Một số hình ảnh về phần mềm MolAR

GV và HS có thể truy cập AppStore để tìm kiếm phần mềm MolAR, sau đó tải xuống và sử dụng trực tiếp trên thiết bị di động như điện thoại, máy tính bảng... Giao diện của phần mềm MolAR được thể hiện gồm 3 mục biểu diễn như trong Hình 1a, 1b và 1c như trong Hình 1. Do vậy, quy trình xây dựng sản phẩm MolAR trong dạy học hoá học hữu cơ gồm 3 bước sau đây (Hình 1).

Bước 1: "Browse" – Quản lý dữ liệu: HS khi truy cập vào mục này có thể tùy ý tra cứu thông tin về các hợp chất hữu cơ tương ứng (công thức phân tử, khối lượng phân tử và một số thông tin cơ bản khác). Phần mềm đã hệ thống hóa các hợp chất vào từng nhóm tương ứng (Amino acid; Biomolecules; Carbon allotropes...) để HS dễ dàng tìm kiếm các chất cũng như mối liên hệ giữa chúng (Hình 1a).

Bước 2. Tạo dữ liệu các mô hình cấu trúc phân tử "Draw" – Vẽ: Sau khi truy cập vào "Browse" – Quản lý dữ liệu, HS tìm kiếm các chất trong nhóm các chất có sẵn trong phần mềm ở bước 1, sẽ vào mục "Draw" hoặc có thể sử dụng MolAR như một công cụ để luyện tập vẽ công thức cấu tạo của các chất ở dạng 2D, ứng dụng sẽ tự động nhận diện và chuyển đổi sang hình thức quan sát được cấu tạo phân tử của các hợp chất hữu cơ ở dạng 3D với công nghệ AR. Ở bước này, HS có thể xoay, phóng to, thu nhỏ mô hình phân tử hợp chất mà các em vừa vẽ được (Hình 1b).

Bước 3. "Recognize" – Nhận diện: Đây là bước phát triển hơn từ bước 2 và cũng là một ưu thế vượt trội của phần mềm này. HS có thể sử dụng MolAR để quét hoặc chụp ảnh một vật thể bất kỳ (nước, cà phê, quả cam, kẹo,...) mà các em gặp trong thực tiễn cuộc sống để quan sát trực quan cấu tạo hóa học của chất đó và tra cứu các thông tin cơ bản (danh pháp quốc tế, công thức phân tử, thông số vật lý,...) của chất đó, giúp theo dõi trực quan hơn các nguyên tử trong phân tử và mô tả được liên kết được hình thành giữa chúng (liên kết đơn, đôi, ba). Từ đó, HS sẽ cảm thấy hứng thú hơn với môn hóa học, muốn tìm hiểu nhiều hơn về thế giới vật chất xung quanh. Những thao tác này mang đến những trải nghiệm học tập mới mẻ, trực quan và tương tác, đồng thời góp phần phát triển NLNTHH cho HS. Bảng 1 sau đây minh hoạ các sản phẩm MolAR nội dung "Cấu tạo hóa học hợp chất hữu cơ", tập trung vào các chất trong chủ đề Hydrocarbon và mở rộng thêm cấu tạo của một số hợp chất khác thường gặp trong cuộc sống (Hình 1c).

Bảng 1. Danh mục mô phỏng được xây dựng từ phần mềm MolAR

Phân tử/Vật thể	**Mã QR**	**Phân tử/Vật thể**	**Mã QR**
1.Benzene: https://www.youtube.com/shorts/IiNwM7q7po4		3. Quả chuối (Isoamyl acetate): https://www.youtube.com/shorts/NVmF-nPGCe8	
2.Butane: https://www.youtube.com/shorts/mJNFLvmif3k		4. Socholate: https://www.youtube.com/shorts/iddYzJRw5cg	

2.3. Phát triển năng lực nhận thức Hoá học cho HS trong dạy học chủ đề "Hydrocarbon"

2.3.1. Xác định khung NLNTHH cần đạt của HS trong dạy học chủ đề Hydrocarbon - Hoá học 11

Trên cơ sở nghiên cứu các khái niệm về NL và cấu trúc, biểu hiện của NLNTHH theo Chương trình phổ thông môn Hoá học (Ministry of Education and Training, 2018), vấn đề phát triển NLNTHH đã được nhiều nghiên cứu công bố trong những năm gần đây như trong các công trình của Hoai và cộng sự (2024), Giang & Hue (2025), nghiên cứu này xây dựng khung NLNTHH mà HS cần đạt được khi học chủ đề Hydrocarbon – Hoá học 11 gồm 8 thành phần tương ứng với các biểu hiện cụ thể được mã hoá từ NT1- NT8, mỗi biểu hiện được thiết kế tiêu chí đánh giá theo bốn mức độ đạt được theo thang đo đánh giá tư duy của Boleslaw Niemierko là: Nhận biết, thông hiểu, vận dụng trong các tình huống điển hình và vận dụng trong các tình huống đa dạng khác. Ông định nghĩa phân loại các mục tiêu học tập như một hệ thống các mức độ đạt được của các mục tiêu này (Gajek (2019). Từ những cơ sở này, nghiên cứu đề xuất Khung NLNTHH và các mức độ đạt được của các tiêu chí được trình bày trong Bảng 2a, 2b.

2.3.2. Xây dựng bộ công cụ đánh giá NLNTHH

Từ khung NLNTHH cho HS đã xây dựng, chúng tôi thiết kế bộ công cụ đánh giá NLNTHH của HS trong dạy học chủ đề Hydrocarbon – Hoá học 11 gồm: Phiếu đánh giá theo tiêu chí đánh giá NLNTHH dành cho GV và HS (tự đánh giá và đánh giá đồng đẳng). Phiếu đánh giá theo tiêu chí đã được lượng hoá các mức độ với các số điểm nhất định và cụ thể hoá để phù hợp với các yêu cầu cần đạt về nội dung của chủ đề Hydrocarbon – Hoá học 11, tương tự như phiếu đánh giá theo tiêu chí đạt được về NLNTHH khi dạy về chủ đề "Liên kết hoá học" trong nghiên cứu của Pham và cộng sự (2025), Vu và cộng sự (2023). Ngoài công cụ là các phiếu đánh giá theo tiêu chí, nghiên cứu đề xuất 2 công cụ đánh giá NLNTHH cho HS trong dạy học

chủ đề Hydrocarbon – Hoá học 11 là: (1) thang đo NLNTHH và (2) bài kiểm tra đánh giá NL. Mỗi tiêu chí được gắn với điểm số cụ thể, cho phép lượng hóa và so sánh mức độ đạt được của HS. Với công cụ là thang đo đánh giá NLNTHH, chúng tôi sẽ trình bày trong một nghiên cứu tiếp theo. Độ giá trị của công cụ được đảm bảo thông qua ba phương diện: - Giá trị nội dung: Các tiêu chí được đối chiếu với yêu cầu cần đạt và mục tiêu chương trình Hóa học 11, đảm bảo bao quát toàn bộ nội dung chủ đề Hydrocacbon; Giá trị chuyên gia: Công cụ được xin ý kiến phản biện của 05 chuyên gia (giảng viên sư phạm Hóa học, giáo viên THPT chuyên), về tính phù hợp, tính rõ ràng và mức độ khả thi; Giá trị cấu trúc: Kiểm tra sự thống nhất giữa các thành phần NL và biểu hiện tương ứng, đảm bảo cấu trúc hợp lý và có tính kế thừa. Nội dung bài kiểm tra đánh giá NL cho HS được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Bảng mô tả Khung NLNTHH, tiêu chí đánh giá và bài kiểm tra đánh giá NL trong dạy học chủ đề Hydrocarbon – Hoá học 11

Khung NLNTHH: https://drive.google.com/file/d/1xmYNEUMj6mxw_AA8U-D0wPdMpeL9L70y/view?usp=sharing	*a*	Link: Bài kiểm tra số 1 https://forms.gle/K4yU2ZNMG8odf7Vj9	*Test 1*
Tiêu chí đánh giá: https://drive.google.com/file/d/1YfZntIO250QiDsAMxGp-rquVg7parjYE/view?usp=sharing	*b*	Bài kiểm tra số 2 https://forms.gle/cN3vXTTW7uZtYxf98	*Test 2*

2.4. Sử dụng phần mềm MolAR dạy học chủ đề Hydrocarbon – Hoá học 11 phát triển năng lực nhận thức Hoá học cho học sinh

2.2.1. Sử dụng MolAR trong dạy học chủ đề Hydrocarbon – Hóa học 11

Nhóm nghiên cứu đề xuất phương pháp sử dụng phần mềm MolAR dạy học chủ đề Hydrocarbon – Hóa học 11 theo PPDH dự án (Project - Based Learning – PBL). Mục tiêu của bài dạy giúp HS đạt được các tiêu chí của khung NLNTHH, bao gồm: Nhận biết và trình bày được các dạng công thức cấu tạo và công thức không gian của một số hợp chất hữu cơ đơn giản (alkane, alkene, alkyne); mô tả được sự hình thành đồng phân cấu tạo và đồng phân hình học của hợp chất hữu cơ dựa trên cách sắp xếp nguyên tử trong không gian; vận dụng kiến thức về cấu tạo phân tử để giải thích một số tính chất đặc trưng (nhiệt độ sôi, độ tan, phản ứng hóa học) của các hợp chất hữu cơ đồng thời hình thành NL hợp tác, giải quyết vấn đề và trình bày báo cáo khoa học thông qua dự án học tập. Thời lượng thực hiện dự án là 02 tuần, kết hợp thời gian tự nghiên cứu, quan sát mô hình 3D bằng phần mềm MolAR, hoàn thiện sản phẩm mô phỏng và báo cáo nhóm. Tiến trình thực hiện bài dạy theo PBL như sau:

Trong bài học, HS được phân công theo nhóm nhỏ để thực hiện dự án: "Xây dựng thư viện mô hình 3D các hợp chất hữu cơ cơ bản bằng ứng dụng MolAR". Ứng dụng MolAR được sử dụng để quan sát mô hình, đồng thời các nhóm HS được khuyến khích dùng smartphone hoặc máy tính bảng để trực tiếp tương tác với mô phỏng.

Giai đoạn 1 (Khởi động dự án): GV đưa ra tình huống gợi mở: "Tại sao hợp chất hữu cơ lại có rất nhiều dạng đồng phân? Cấu trúc không gian ảnh hưởng như thế nào đến tính chất của chúng?". Từ tình huống này, HS được chia thành các nhóm nhỏ và mỗi nhóm sẽ lựa chọn một loại hợp chất tiêu biểu như alkane, alkene, arene hoặc các chất mở rộng hơn như alcohol hoặc axit carboxylic để nghiên cứu trong các chủ đề tiếp theo. Sau khi xác định chủ đề, các nhóm bắt đầu vẽ công thức cấu tạo, quan sát mô hình 3D bằng ứng dụng MolAR, qua đó hình thành định hướng ban đầu cho dự án.

Giai đoạn 2 (Thực hiện dự án): HS tiến hành tự học và thu thập tư liệu từ sách giáo khoa, tài liệu điện tử và cơ sở dữ liệu phân tử. Dựa trên những thông tin đã thu thập, các nhóm sử dụng ứng dụng MolAR để vẽ công thức cấu tạo, sau đó tương tác với mô hình 3D, từ đó quan sát chi tiết cấu trúc phân tử và các dạng đồng phân. Cùng với quá trình quan sát, HS hoàn thành phiếu học tập và nhật ký dự án nhằm mô tả cấu trúc, nhóm

chức, xác định sự tồn tại đồng phân và dự đoán tính chất dựa trên cấu tạo. Trong suốt quá trình này, GV đóng vai trò định hướng, hỗ trợ giải đáp thắc mắc và cung cấp thêm liên kết mô phỏng cần thiết để HS triển khai nhiệm vụ hiệu quả hơn.

Giai đoạn 3 (Báo cáo và thảo luận): Sau khi đã hoàn thành các nhiệm vụ nghiên cứu, HS bước sang giai đoạn báo cáo và thảo luận. Trước hết, từng nhóm trình bày sản phẩm dự án, cụ thể là bộ sưu tập mô hình AR của các phân tử hữu cơ, đồng thời giải thích mối quan hệ giữa cấu tạo và tính chất. Cuối cùng, GV tổng kết, khái quát và củng cố những kiến thức trọng tâm cho toàn lớp.

Giai đoạn 4 (Vận dụng – mở rộng): Khi HS đã đạt được yêu cầu về các tiêu chí NLNTHH thông qua các biểu hiện và các mức độ đạt được tối thiểu, HS tiếp tục bước vào giai đoạn vận dụng và mở rộng. Ở giai đoạn này, GV giao nhiệm vụ cho HS tìm thêm các hợp chất hữu cơ khác, chẳng hạn như acid acetic hoặc propene, để sử dụng AR phân tích và giải thích sự khác nhau về tính chất, bao gồm khả năng phản ứng, độ tan và trạng thái. Sau cùng, HS hoàn thiện sản phẩm cuối cùng của dự án, nộp file mô phỏng kèm báo cáo ngắn, HV và HS đánh giá kết quả học tập cũng như các mức độ biểu hiện NLNTHH của HS thông qua phiếu đánh giá theo tiêu chí hoặc qua bài kiểm tra.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thực nghiệm sư phạm

Các đề xuất về sử dụng MolAR trong dạy học chủ đề Hydrocarbon – Hoá học 11 được tiến hành thực nghiệm (TN) ở trường THPT Đào Duy Từ – tỉnh Bắc Ninh năm học 2024-2025. Số HS tham gia TN là 78 HS, được chia thành 2 lớp thực nghiệm (TN, 40 HS) và lớp đối chứng (ĐC, 38 HS). Lớp TN được học chủ đề Hydrocarbon với phần mềm MolAR, lớp ĐC được cùng một GV dạy với các phương pháp tích cực thường dùng như sử dụng các phương tiện, công cụ hình vẽ, mô phỏng 3D khác. Nghiên cứu này ứng dụng cả 3 tính năng nổi trội của phần mềm AR như tìm kiếm cấu trúc phân tử hợp chất Hydrocarbon có sẵn, HS tự vẽ công thức cấu tạo hoặc tìm các công thức 2D trong tài liệu học tập và quét tìm cấu trúc 3D của chất bằng MolAR và tìm cấu trúc phân tử của các chất trong những vật thể xung quanh trong và ngoài lớp học. Các lớp này được kiểm tra chất lượng đầu vào và khẳng định được chất lượng học tập của các lớp này là tương đương nhau thông qua bài kiểm tra số 1 – bài kiểm tra trước tác động (TĐ) với (giá trị điểm trung bình Mean $\approx 5.3 - 5.35$, p = 0,947 > 0,05, khả năng xảy ra ngẫu nhiên – Bảng 3).

Sau khi học xong chủ đề này, cả 2 lớp được thực hiện bài kiểm tra số 2 – Bài kiểm tra sau TĐ để đánh giá NLNTHH thông qua kết quả bài kiểm tra. Tất cả các bài kiểm tra đều được HS thực hiện thông qua Google Forms trong thời gian 15 phút (Test1, Test1, Bảng 2).

Bảng 3. Bảng thống kê mô tả kết quả điểm kiểm tra trước TĐ của các lớp TN và ĐC

Trường TN	Lớp	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation	Sig
Trước TĐ	ĐC	38	2,50	7,50	5,3618	1,29669	0,947
	TN	40	3,75	7,75	5,3063	0,88159	

3.2. Đánh giá NLNTHH theo kết quả bài kiểm tra đánh giá NL

Bảng 4. Kiểm định T so sánh điểm kiểm tra trước và sau TĐ về thành tích học tập của HS

Lớp	ΔMean	Std. Deviation	Std. Error Mean	95% Confidence Interval of the Difference		t	df	Sig. (2-tailed)
				Lower	Upper			
Lớp TN	1,69000	0,96	0,15	-1,99605	-1,38395	11,169	39	0,000
Lớp ĐC	0,64737	1,26955	0,20595	-1,06466	-0,23008	-3,143	37	0,03

Bảng 4 cho thấy kết quả các bài kiểm tra theo mẫu cặp đôi cho thấy có sự khác biệt rõ rệt về hiệu điểm số giữa hai lần kiểm tra ở nhóm TN, với điểm số trung bình các bài kiểm tra thứ hai sau tác động cao hơn bài kiểm tra của lớp ĐC. Trong lớp TN (n = 40), điểm sau TĐ tăng trung bình 1,69 điểm so với trước TĐ (SDΔ

= 0,96), khoảng tin cậy 95% [1,38; 2,00]; kiểm định cho thấy sự khác biệt có ý nghĩa, t(39) = 11,169, p < 0.001, với mức ảnh hưởng rất lớn (d_Z=1,76, 95%CI [−2,00;−1,38]. Với lớp ĐC, điểm lần 2 cao hơn lần 1 ≈ 0,65, khác biệt có ý nghĩa với hiệu ứng trung bình, t(37) = −3,14, p= 0.03, dz = 0,51, 95% CI [−1,06; −0,23]. Độ phân tán quanh giá trị trung bình (Độ lệch chuẩn) của các bài kiểm tra ở lớp TN thấp hơn lớp ĐC, điều này chứng tỏ chất lượng lớp thực nghiệm đồng đều hơn lớp đối chứng. Giá trị $d_{Z\ (TN)}$=1,76 > $d_{Z\ (ĐC)}$ = 0,51, theo tiêu chí Cohen), chứng tỏ rằng việc sử dụng phần mềm MolAR trong dạy học chủ đề Hydrocarbon là một công cụ hỗ trợ học tập hiệu quả, góp phần nâng cao kết quả học tập và phát triển NLNTHH cho HS. Kết quả nghiên cứu cho thấy nhóm HS thực nghiệm, những người sử dụng MolAR trong quá trình học tập, đã có sự cải thiện về điểm số kiểm tra sau tác động một cách đáng kể về mặt thống kê so với nhóm đối chứng. Kết quả này cho thấy MolAR có hiệu quả trong việc giúp HS hiểu sâu hơn và ghi nhớ tốt hơn các kiến thức về chủ đề Hydrocarbon - lớp 11. Kết quả này có thể khẳng định, MolAR góp phần nâng cao hứng thú học tập, khả năng tư duy không gian và NL NTHH của HS. Điều này phù hợp với kết quả của các công trình nghiên cứu trong và ngoài nước về việc ứng dụng công nghệ mô phỏng 3D và thực tế tăng cường (AR) trong dạy học Hóa học. Kết quả thực nghiệm cũng tương đồng với kết luận của Li và cộng sự (2025), khi các tác giả đã phân tích tổng hợp để chứng minh rằng AR có tác động tích cực đến kết quả học tập, tăng cường động lực và phát triển kỹ năng tư duy bậc cao. Một số nghiên cứu như của Hoai và cộng sự (2024), Ming và cộng sự (2024) cũng chỉ ra rằng việc sử dụng AR trong dạy học Hóa học giúp HS trực quan hóa các cấu trúc phân tử và phản ứng, nhận biết và thông hiểu những khái niệm trừu tượng thành hữu hình, tạo điều kiện cho HS phát triển NL nhận thức sâu sắc hơn. Tương tự, kết quả của nghiên cứu cũng cho thấy học sinh dễ dàng nhận diện và phân biệt các dạng đồng phân, đồng thời hứng thú hơn trong quá trình tự học và thảo luận nhóm.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã phân tích cơ sở lý luận và thực tiễn của việc ứng dụng công nghệ thực tế ảo tăng cường (AR) trong dạy học Hóa học, từ đó đề xuất tích hợp phần mềm MolAR vào giảng dạy các nội dung trong chủ đề Hydrocarbon – Hoá học 11. Đề xuất này nhằm góp phần khắc phục những hạn chế của phương pháp dạy học truyền thống, vốn chưa hỗ trợ hiệu quả cho việc hình dung cấu trúc phân tử ba chiều và sự đa dạng đồng phân của hợp chất hữu cơ. Như vậy việc ứng dụng phần mềm MolAR kết hợp PPDH dự án trong dạy học Hóa học chủ đề Hydrocarbon - Hóa học 11 đã góp phần khắc phục những hạn chế của PPDH truyền thống, vốn chưa hỗ trợ hiệu quả cho việc hình dung cấu trúc phân tử ba chiều và sự đa dạng đồng phân của hợp chất hữu cơ. Thông qua công cụ số là điện thoại thông minh, máy tính, máy tính bảng, GV và HS dễ dàng dạy và học về cấu trúc phân tử của các hợp chất hữu cơ trong chủ đề Hydrocarbon - Hóa học 11. Tuy nhiên, nghiên cứu chủ yếu tiến hành ở một trường THPT nên tính khái quát chưa cao; thời gian thực nghiệm ngắn nên chưa đánh giá được tác động lâu dài của phương pháp. Đồng thời cần có những đánh giá sâu hơn nữa về các ứng dụng của phần mềm trong dạy các phần khác của chương trình như liên kết hóa học, phản ứng hữu cơ hay cấu trúc tinh thể. Những hạn chế trên mở ra hướng cho những nghiên cứu tiếp theo trong tương lai, kết hợp công nghệ AR với các nền tảng học tập số khác như Google Classroom hay các thí nghiệm ảo sẽ giúp xây dựng môi trường học tập tích hợp, hiện đại và hiệu quả nhằm nâng cao chất lượng DHHH đáp ứng yêu cầu của Chương trình giáo dục phổ thông 2018.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Arena, F., Collotta, M., Pau, G., & Termine, F. (2022). An overview of augmented reality. Computers, **11**(2), 28. https://doi.org/10.3390/computers11020028.
2. Gajek, A. (2019). Process safety education – Learning at the level of the establishment and at the human level. Chemical Engineering Transactions, **77**, 841–846. https://doi.org/10.3303/CET1977141.
3. Giang, P. T. K., & Hue, V. M. (2025). Applying differentiated instruction in the chapter "Atomic structure" (Chemistry 10) to develop students' chemical cognitive competence. Journal of Psychology and Education, **31**(5), 23-28.
4. Griffiths, A., & Preston, K. (1992). Grade-12 students' misconceptions relating to fundamental characteristics of atoms and molecules. Journal of Research in Science Teaching, **29**(6), 611-628. https://doi.org/10.1002/tea.3660290609.

5. Hoai, V. T. T., Son, P. N., An, D. T. T., & Anh, N. V. (2024). An investigation into whether applying augmented reality (AR) in teaching chemistry enhances chemical cognitive ability. International Journal of Learning, Teaching and Educational Research, **23**(4), 195-216. https://doi.org/10.26803/ijlter.23.4.11.
6. Hulyadi, H., Muhali, M., & Fibonacci, A. (2023). Identification of student conceptions on the molecular structure of organic compounds using questions. Hydrogen: Journal of Chemical Education, **11**(3), 328-338. https://doi.org/10.33394/hjkk.v11i3.8135.
7. Hurst, M. O. (2002). How we teach molecular structure to freshmen. Journal of Chemical Education, **79**(6), 763. https://doi.org/10.1021/ed079p763.
8. Li, G., Luo, H., Chen, D., Wang, P., Yin, X., & Zhang, J. (2025). Augmented reality in higher education: A systematic review and meta-analysis of the literature from 2000 to 2023. Education Sciences, **15**(6), 678. https://doi.org/10.3390/educsci15060678.
9. Ministry of Education and Training (2018). General education curriculum: Chemistry subject (Circular No. 32/2018/TT-BGDDT). Vietnam Education Publishing House.
10. Ming, C., Zheng, C., & He, P. (2024). Assessing high school students' chemical thinking using an essential questions-perspective framework. Chemistry Education Research and Practice, **25**, 1143-1158. https://doi.org/10.1039/D4RP00106K.
11. Nahum, T. L., Mamlok-Naaman, R., Hofstein, A., & Krajcik, J. (2007). Developing a new teaching approach for the chemical bonding concept aligned with current scientific and pedagogical knowledge. Science Education, **91**(4), 579-603. https://doi.org/10.1002/sce.20201.
12. Nechypurenko, P. P., Semerikov, S. O., & Pokhliestova, O. Y. (2023). Cloud technologies of augmented reality as a means of supporting educational and research activities in chemistry for 11th grade students. Educational Technology Quarterly, **2023**(1), 69-91. https://doi.org/10.55056/etq.44.
13. Pham, N. S., Thi Thuan An, D., Thi Thu Hoai, V., & Hong Bac, P. (2025). Applying augmented reality (AR) in teaching "Chemical bonding" content to enhance cognitive competence in chemistry. Journal of Science: Educational Science, **70**(1A), 117-125. https://doi.org/10.18173/2354-1075.2025-0025.
14. Phuong Lien, V., & Ngoc Kien, N. (2025). Developing students' chemical cognitive competence through the TPACK model in teaching general chemistry basic course. Journal of Science: Educational Science, **70**(1A), 126-137. https://doi.org/10.18173/2354-1075.2025-0026.
15. Sakshuwong, S., Weir, H., Raucci, U., & Martínez, T. J. (2022). MolAR: Bringing chemical structures to life with augmented reality and machine learning. The Journal of Chemical Physics, **156**(11), 114108. https://doi.org/10.1063/5.0090482.
16. Trang, N. H., & Thom, B. T. (2023). Organizing the teaching of the topic "Chemical bonding" (Chemistry 10) according to the "flipped classroom" model to develop students' self-learning competence. Journal of Education, **23**(7), 19-23.
17. Vu, T. T. H., Pham, N. S., Vo, V. D. E., & Nguyen, M. D. (2023). Using 3D molecular structure simulation to develop chemistry competence for Vietnamese students. Eurasia Journal of Mathematics, Science and Technology Education, **19**(7), em2300. https://doi.org/10.29333/ejmste/13345.

Applying MolAR Software to Teaching the "Hydrocarbons" Topic in Grade 11 Chemistry to Develop Students' Chemical Cognitive Competence

Abstract. Vietnam's general education reform and digital transformation have made integrating information technology into teaching essential for improving education. Chemistry involves abstract and microscopic concepts; as a result, students need strong spatial thinking skills. Technological tools help them visualize learning content. Among these tools, Augmented Reality (AR) has strong potential to boost student engagement and conceptual understanding. This study examines how MolAR, an AR-based molecular visualization software, facilitates the teaching of Hydrocarbons in Grade 11 Chemistry. The aim is to develop students' chemical cognitive competence. The experiment involved 78 high school students in Bac Ninh Province. They were divided into an experimental group that used MolAR (n = 40) and a control group that received traditional instruction (n = 38). The competence-based assessment results showed that AR-supported teaching improved students' learning outcomes and motivation ($\Delta Mean_{(}Exp_{)}$ = 1.69, $SD_{(}Exp_{)}$ = 0.96; $\Delta Mean_{(}Ctrl_{)}$ = 0.93, $SD_{(}Ctrl_{)}$ = 1.32). These findings confirm the effectiveness of integrating AR into chemistry instruction for developing chemical cognitive competence and improving learning quality. This study supports the promotion of AR-based approaches in chemistry education as part of Vietnam's digital transformation goals.

Keywords: Augmented Reality (AR), MolAR software, Hydrocarbons, Chemistry education, Chemical cognitive competence.

DOI: 10.15625/vap.2025.0131

Phát triển năng lực vận dụng kiến thức, kĩ năng cho học sinh thông qua hệ thống bài tập chủ đề halogen – Hoá học 10

Cao Cự Giác[1], Phạm Thị Hằng[2*]

[1]Trường Đại học Vinh, Nghệ An
[2]Trường THPT Diễn Châu 3, Nghệ An

[*]Email: *hangpt.c3dc3@nghean.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Trong xu thế đổi mới giáo dục hiện nay, việc phát triển năng lực người học được xem là mục tiêu trọng tâm của Chương trình giáo dục phổ thông 2018 [1]. Theo định hướng này, năng lực vận dụng kiến thức, kĩ năng (NLVDKTKN) được xác định là một trong những năng lực cốt lõi của học sinh phổ thông, thể hiện khả năng huy động tổng hợp tri thức, kĩ năng, thái độ và kinh nghiệm để giải quyết hiệu quả các tình huống trong học tập và đời sống.

Đối với môn Hoá học, NLVDKTKN không chỉ dừng lại ở việc ghi nhớ hay tái hiện kiến thức mà được thể hiện ở khả năng vận dụng linh hoạt tri thức vào thực tiễn [2]. Năng lực này được biểu hiện qua các phương diện cơ bản: (1) Giải thích được một số hiện tượng tự nhiên, ứng dụng của hoá học trong cuộc sống; (2) Vận dụng được kiến thức hoá học để phản biện, đánh giá ảnh hưởng của một vấn đề thực tiễn; (3) Vận dụng được kiến thức tổng hợp để đánh giá ảnh hưởng của một vấn đề thực tiễn và đề xuất một số phương pháp, biện pháp, mô hình, kế hoạch giải quyết vấn đề; (4) Định hướng được ngành, nghề sẽ lựa chọn sau khi tốt nghiệp trung học phổ thông; (5) Ứng xử thích hợp trong các tình huống có liên quan đến bản thân, gia đình và cộng đồng phù hợp với yêu cầu phát triển bền vững xã hội và bảo vệ môi trường.

Về cấu trúc năng lực, nhiều công trình nghiên cứu trong và ngoài nước đã xác định NLVDKTKN gồm bốn thành tố chính [3-5]:

1. Nhận biết và huy động kiến thức phù hợp với tình huống;
2. Phân tích, lựa chọn phương án vận dụng thích hợp;
3. Thực hiện và triển khai giải pháp;
4. Đánh giá, điều chỉnh và khái quát hoá tri thức mới.

Các thành tố này có mối quan hệ chặt chẽ và bổ trợ lẫn nhau, phản ánh tiến trình tư duy của người học trong quá trình vận dụng kiến thức để giải quyết vấn đề. NLVDKTKN vì thế không chỉ phản ánh năng lực nhận thức mà còn bao hàm cả năng lực hành động, tư duy phản biện và sáng tạo – những phẩm chất cốt lõi của người học trong giáo dục hiện đại.

Theo quan điểm của Arnold và cộng sự, việc phát triển năng lực vận dụng kiến thức trong dạy học khoa học, đặc biệt là môn Hoá học, đòi hỏi sự gắn kết chặt chẽ giữa tri thức lí thuyết và kinh nghiệm thực tiễn, giữa hoạt động nhận thức và hành động [5]. Bên cạnh đó, tác giả Lee & Louis nhấn mạnh vai trò của môi trường học tập giàu tính khám phá và hợp tác, nơi học sinh được trải nghiệm, thử nghiệm và phản biện, qua đó hình thành bền vững năng lực khoa học [6].

Chương trình giáo dục phổ thông 2018 xác định định hướng đổi mới căn bản của giáo dục là chuyển từ tiếp cận nội dung sang phát triển phẩm chất và năng lực người học. Trong đó, NLVDKTKN được xem là một trong ba thành phần của năng lực hoá học, thể hiện khả năng huy động tổng hợp tri thức, kĩ năng, thái độ và kinh nghiệm để giải quyết hiệu quả các vấn đề trong học tập và đời sống.

Trong dạy học hoá học, việc phát triển NLVDKTKN không chỉ giúp học sinh hiểu sâu bản chất các hiện tượng và quy luật hoá học, mà còn góp phần hình thành tư duy khoa học, khả năng ứng dụng kiến thức vào thực tiễn, đồng thời bồi dưỡng thái độ tích cực đối với môi trường và sức khỏe cộng đồng. Tuy nhiên, khoảng trống nghiên cứu hiện nay cho thấy còn ít công trình tập trung xây dựng hệ thống bài tập Hoá học

theo định hướng phát triển NLVDKTKN cho các chủ đề cụ thể trong chương trình phổ thông. Trong thực tiễn dạy học, nhiều giáo viên vẫn chủ yếu thiên về dạy học theo hướng ghi nhớ và tái hiện kiến thức, sử dụng bài tập chủ yếu ở mức độ nhận biết – thông hiểu, chưa tạo nhiều cơ hội để học sinh được vận dụng kiến thức vào các tình huống thực tiễn. Điều này khiến học sinh thiếu hứng thú học tập, chưa phát huy được tính tích cực, chủ động và sáng tạo, từ đó chưa hình thành bền vững năng lực giải quyết vấn đề và NLVDKTKN trong học tập hoá học. Theo M. Chi, C. Zheng & P. He, việc đánh giá tư duy hóa học của học sinh phổ thông cần được tiếp cận dưới góc nhìn 'câu hỏi trọng yếu', nhằm đo lường khả năng vận dụng tri thức một cách linh hoạt và sáng tạo [7].

Trong chương trình Hoá học lớp 10, chủ đề "Halogen" có nội dung phong phú, gần gũi với đời sống và sản xuất, như: khử trùng, tẩy trắng, bảo vệ môi trường, chăm sóc sức khỏe, ... Đây là một chủ đề thuận lợi để tổ chức dạy học theo định hướng phát triển năng lực thông qua các hoạt động học tập gắn với thực tiễn. Việc thiết kế và sử dụng hệ thống bài tập gắn với các tình huống thực tế trong chủ đề này có thể giúp học sinh củng cố và vận dụng kiến thức, phát triển tư duy hoá học, năng lực giải quyết vấn đề và hứng thú học tập.

Từ cơ sở lí luận và thực tiễn đó, nghiên cứu này được thực hiện nhằm: Làm rõ cơ sở lí luận và thực tiễn của việc phát triển NLVDKTKN trong dạy học hoá học ở trường phổ thông; Xây dựng hệ thống bài tập chủ đề "Halogen – Hoá học 10" theo định hướng phát triển năng lực; Đề xuất các biện pháp sử dụng hệ thống bài tập trong quá trình dạy học; Thực nghiệm sư phạm để đánh giá hiệu quả và tính khả thi của hệ thống đề xuất.

Kết quả nghiên cứu kỳ vọng sẽ góp phần khẳng định hiệu quả của việc sử dụng hệ thống bài tập định hướng năng lực trong phát triển NLVDKTKN cho học sinh, đồng thời cung cấp cơ sở thực tiễn giúp giáo viên đổi mới phương pháp dạy học hoá học theo yêu cầu của Chương trình giáo dục phổ thông 2018.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Nghiên cứu được thực hiện trong khuôn khổ Chương trình giáo dục phổ thông 2018, với nội dung Hoá học lớp 10 – chủ đề Nguyên tố Halogen [8]. Đối tượng nghiên cứu bao gồm:

- Tài liệu lí luận: Các công trình khoa học trong và ngoài nước liên quan đến phát triển NLVDKTKN và dạy học định hướng năng lực trong môn Hoá học.

- Đối tượng thực nghiệm: 39 giáo viên và 280 học sinh lớp 10 tại Trường THPT Diễn Châu 3, tỉnh Nghệ An, được khảo sát thực trạng; 4 lớp học tại hai trường THPT Diễn Châu 2 và THPT Diễn Châu 3 được lựa chọn cho thực nghiệm sư phạm.

- Dụng cụ và công cụ nghiên cứu: Hệ thống bài tập hoá học theo định hướng phát triển năng lực; phiếu khảo sát, đề kiểm tra (15 phút và 45 phút) kết hợp trắc nghiệm – tự luận; và phiếu đánh giá năng lực vận dụng kiến thức, kĩ năng của học sinh.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu kết hợp giữa nghiên cứu lí luận, khảo sát thực tiễn và thực nghiệm sư phạm (TNSP).

- Nghiên cứu lí luận: Tiến hành phân tích, tổng hợp tài liệu liên quan đến Chương trình GDPT 2018 và các nghiên cứu về NLVDKTKN trong dạy học Hoá học, từ đó xác định nguyên tắc và xây dựng quy trình 4 bước thiết kế hệ thống bài tập theo định hướng phát triển năng lực.

- Khảo sát thực tiễn: Tiến hành khảo sát tại Trường THPT Diễn Châu 3 (Nghệ An) nhằm đánh giá thực trạng thiết kế và sử dụng bài tập Hoá học; xác định nhu cầu đổi mới của giáo viên và học sinh trong việc vận dụng hệ thống bài tập phát triển năng lực.

- Thực nghiệm sư phạm: Được tiến hành từ tháng 3/2024 đến tháng 5/2024 tại hai trường THPT Diễn Châu 2 và THPT Diễn Châu 3. TNSP được thực hiện trên 4 lớp (2 lớp Thực nghiệm - TN và 2 lớp Đối chứng - ĐC) với sĩ số và trình độ học tập tương đồng, áp dụng mô hình kiểm tra trước – sau tác động. Lớp TN được dạy theo kế hoạch bài học có sử dụng hệ thống bài tập mới, phối hợp các phương pháp dạy học tích cực (Dạy

học hợp đồng), trong khi lớp ĐC dạy theo phương pháp truyền thống. Công cụ đánh giá gồm 2 bài kiểm tra (15 phút và 45 phút) kết hợp trắc nghiệm và tự luận, cùng phiếu đánh giá NLVDKTKN (rubric, mức độ 1–3).

2.3. Phương pháp xử lí và phân tích số liệu

Số liệu thu thập được xử lí bằng phương pháp thống kê toán học, sử dụng các tham số MODE, trung vị, trung bình, độ lệch chuẩn. Đặc biệt, nhóm nghiên cứu đã sử dụng phép kiểm chứng t-test độc lập, trong đó giải thích giá trị p như sau:

Kết quả	***Chênh lệch giữa giá trị trung bình của 2 nhóm***
$p \leq 0,05$	Có ý nghĩa (chênh lệch không có khả năng xảy ra do tác động ngẫu nhiên).
$p > 0,05$	Không có ý nghĩa (chênh lệch có khả năng xảy ra do tác động ngẫu nhiên)

Tính mức độ ảnh hưởng ES (Effect Size) theo Cohen (1998) để phân tích định lượng kết quả học tập và đánh giá sự khác biệt giữa lớp TN và ĐC. Tiêu chí của Cohen dùng để đánh giá, giải thích như sau:

$$\mathrm{ES} = \frac{\text{Giá trị tb nhóm TN} - \text{Giá trị tb nhóm ĐC}}{\text{S (độ lệch chuẩn) nhóm ĐC}}$$

ES (Effect Size)	***Ảnh hưởng***
> 1,00	Rất lớn
0,80 - 1,00	Lớn
0,50 - 0,79	Trung bình
0,20 - 0,49	Nhỏ
< 0,20	Rất nhỏ

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thực trạng sử dụng bài tập hoá học và nhu cầu đổi mới theo định hướng phát triển năng lực

Để đánh giá thực trạng sử dụng bài tập trong dạy học hoá học và xác định nhu cầu đổi mới theo định hướng phát triển năng lực, nhóm nghiên cứu đã tiến hành khảo sát 39 giáo viên hoá học tại các trường trung học phổ thông trên địa bàn tỉnh Nghệ An và 280 học sinh lớp 10 ở THPT Diễn Châu 3.

Kết quả khảo sát giáo viên cho thấy, hầu hết giáo viên thường xuyên hoặc rất thường xuyên giao bài tập về nhà cho học sinh, đồng thời sử dụng bài tập hoá học (BTHH) trong các hoạt động ôn tập, luyện tập và kiểm tra – đánh giá với tần suất cao. Tuy nhiên, việc vận dụng BTHH trong dạy học bài mới và các hoạt động ngoại khoá vẫn còn hạn chế.

Nguồn bài tập được giáo viên sử dụng chủ yếu đến từ SGK, SBT, Internet và chia sẻ chuyên môn giữa đồng nghiệp; một số giáo viên chủ động tự biên soạn bài tập phù hợp với mục tiêu giảng dạy. Khi sử dụng BTHH, phần lớn giáo viên chủ yếu yêu cầu học sinh tái hiện kiến thức và giải thích các hiện tượng đơn giản, trong khi bài tập gắn với tình huống thực tiễn, sản xuất hoặc định hướng nghề nghiệp chưa được chú trọng.

Mặc dù nguồn tư liệu tham khảo khá phong phú, 74,4% giáo viên cho rằng việc lựa chọn bài tập có chất lượng còn khó khăn (23,1% rất khó khăn; 51,3% khó khăn), do nhiều bài tập thiếu độ chính xác, tính thực tiễn hoặc chưa có căn cứ khoa học rõ ràng. Năm học 2022–2023, khi Chương trình GDPT 2018 được triển khai ở lớp 10, 69,2% giáo viên phản ánh gặp khó khăn trong việc tiếp cận chương trình mới, đặc biệt là khi xây dựng và sử dụng hệ thống BTHH theo định hướng phát triển năng lực (7,7% rất khó khăn; 41% khó khăn).

Đa số giáo viên nhận thức rõ vai trò của việc phát triển NLVDKTKN cho học sinh trong dạy học Hoá học (71,8% đánh giá "rất quan trọng", 25,6% "quan trọng"). Tuy nhiên, việc thiếu thời gian biên soạn, chênh lệch trình độ học sinh (79,5%) và hạn chế về tư duy vận dụng vẫn là những khó khăn chủ yếu. 94,9% giáo

viên bày tỏ nhu cầu được cung cấp tài liệu hướng dẫn và bộ công cụ hỗ trợ thiết kế, đánh giá bài tập theo định hướng phát triển năng lực.

Kết quả khảo sát học sinh cho thấy, 39,6% học sinh yêu thích môn Hoá học, chủ yếu ở các lớp chọn; phần còn lại học vì mục đích thi cử hoặc xét tuyển đại học. Một số học sinh chưa có hứng thú do ở cấp THCS môn học này chưa được chú trọng.

Về mức độ khó khăn, 10,7% học sinh đánh giá "rất khó" và 26,4% đánh giá "khó" khi học chương trình Hoá học 10; song đa số vẫn cảm thấy việc tiếp thu kiến thức ở mức bình thường. Đáng chú ý, 18,6% học sinh "rất thích" và 34,3% "thích" các ngành nghề liên quan đến hoá học, cho thấy sự quan tâm bước đầu đến định hướng nghề nghiệp.

Phần lớn học sinh hứng thú khi được vận dụng kiến thức hoá học để giải thích các hiện tượng thực tiễn (27,5% rất thích thú; 45,7% thích thú) và nhận thấy BTHH có vai trò quan trọng trong phát triển NLVDKTKN (25,7% đánh giá "rất hữu ích", 43,6% "hữu ích"). Ngoài ra, đa số học sinh có thái độ học tập tích cực, chủ động dành thời gian cho việc làm bài tập ở nhà, thể hiện nhận thức tốt về giá trị thực tiễn của môn học.

Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu có trước, cho rằng hoạt động sử dụng bài tập ở phổ thông Việt Nam vẫn thiên về củng cố kiến thức, chưa thực sự phát huy được năng lực vận dụng và sáng tạo của học sinh [9].

3.2. Nguyên tắc và quy trình thiết kế hệ thống bài tập định hướng phát triển năng lực

Việc xây dựng hệ thống bài tập định hướng phát triển NLVDKTKN cho học sinh cần bảo đảm tính khoa học, tính sư phạm và phù hợp với đặc trưng bộ môn Hoá học. Các nguyên tắc và quy trình được xác lập nhằm giúp hệ thống bài tập không chỉ đạt chuẩn kiến thức, kĩ năng của Chương trình giáo dục phổ thông 2018, mà còn tạo cơ hội để học sinh rèn luyện tư duy, sáng tạo và phát triển năng lực một cách bền vững.

3.2.1. Nguyên tắc xây dựng hệ thống bài tập

(1) Bảo đảm tính khoa học và sư phạm: Hệ thống bài tập phải bám sát nội dung chương trình, chuẩn kiến thức – kĩ năng của Chương trình giáo dục phổ thông 2018, đồng thời thể hiện tính chính xác về khoa học, logic trong cấu trúc và phù hợp với mục tiêu dạy học môn Hoá học [10].

(2) Định hướng phát triển năng lực: Mỗi bài tập cần được thiết kế nhằm hướng tới việc hình thành và phát triển các năng lực cụ thể của học sinh, đặc biệt là NLVDKTKN. Quá trình giải quyết bài tập phải tạo điều kiện để học sinh huy động tổng hợp kiến thức, kĩ năng, thái độ và kinh nghiệm cá nhân nhằm giải quyết các tình huống học tập hoặc thực tiễn.

(3) Gắn với thực tiễn và tăng cường liên hệ liên môn: Bài tập cần phản ánh các hiện tượng, vấn đề trong đời sống, sản xuất, y tế, môi trường, qua đó giúp học sinh nhận thấy ý nghĩa và tính ứng dụng của Hoá học trong thực tế [11]. Đồng thời, việc thiết kế bài tập nên khuyến khích học sinh vận dụng kiến thức liên môn (Vật lí, Sinh học, Địa lí, Công nghệ,…) trong quá trình tìm tòi, giải quyết vấn đề.

(4) Phù hợp với đối tượng và điều kiện dạy học: Nội dung và hình thức bài tập phải phù hợp với trình độ nhận thức, đặc điểm tâm lí và hứng thú học tập của học sinh; đồng thời có thể triển khai hiệu quả trong điều kiện cơ sở vật chất, thời lượng và phương tiện dạy học hiện có ở trường phổ thông.

3.2.2. Quy trình xây dựng hệ thống bài tập

Dựa trên các nguyên tắc trên, quy trình xây dựng hệ thống bài tập chủ đề *"Nguyên tố nhóm Halogen – Hoá học 10"* được thực hiện qua bốn bước cơ bản sau:

- Bước 1. Phân tích nội dung chủ đề: Xác định vị trí, mục tiêu, yêu cầu cần đạt và cấu trúc kiến thức của chủ đề "Nguyên tố nhóm Halogen" [8]. Đây là bước nền tảng nhằm đảm bảo tính khoa học, thống nhất và định hướng rõ ràng cho việc thiết kế bài tập.

- Bước 2. Xác định mục tiêu năng lực và tiêu chí đánh giá: Làm rõ những biểu hiện cụ thể của NLVDKTKN cần hình thành ở học sinh thông qua chủ đề; đồng thời xác định các tiêu chí, chỉ báo và mức độ thể hiện năng lực để định hướng việc biên soạn và đánh giá hiệu quả bài tập.

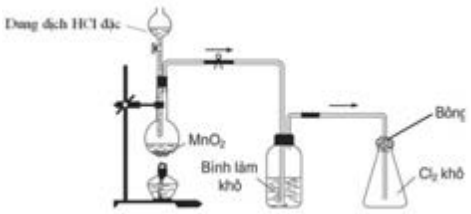
- Bước 3. Xây dựng ngân hàng bài tập theo các mức độ năng lực: Thiết kế các bài tập ở bốn mức độ phát triển năng lực (nhận biết – hiểu – vận dụng – vận dụng cao), phân thành các nhóm: bài tập củng cố kiến thức, bài tập thí nghiệm, bài tập tình huống thực tiễn và bài tập vận dụng liên môn [12].

- Bước 4. Thử nghiệm, điều chỉnh và hoàn thiện: Hệ thống bài tập được đưa vào thực nghiệm giảng dạy, thu thập phản hồi từ giáo viên và học sinh để đánh giá tính phù hợp, tính khả thi và hiệu quả. Trên cơ sở đó, các bài tập được chỉnh sửa, hoàn thiện về nội dung, hình thức và mức độ nhận thức.

Quy trình này bảo đảm tính khoa học, tính khả thi và tính hiệu quả sư phạm, giúp giáo viên có thể vận dụng linh hoạt trong nhiều chủ đề khác của môn Hoá học. Đồng thời, đây cũng là cơ sở thực tiễn quan trọng cho việc đổi mới phương pháp dạy học và kiểm tra – đánh giá năng lực học sinh theo tinh thần của Chương trình giáo dục phổ thông 2018.

3.3. Cấu trúc và phân loại hệ thống bài tập định hướng phát triển năng lực

Bảng 1. Phân loại hệ thống bài tập theo mục tiêu phát triển năng lực

Nhóm bài tập	Mục tiêu chính	Ví dụ minh họa
1. Nhận thức cơ bản	Củng cố kiến thức nền tảng, các phản ứng đặc trưng và quy luật biến đổi trong dãy halogen.	Ví dụ 1: So sánh tính oxi hoá của F_2, Cl_2, Br_2 và I_2.
2. Thực hành – thí nghiệm	Rèn luyện kĩ năng quan sát, phân tích hiện tượng và thao tác thí nghiệm; củng cố mối liên hệ giữa lí thuyết và thực hành.	Ví dụ 2: Trong phòng thí nghiệm, khí chlorine được điều chế, làm khô và thu vào bình theo sơ đồ dưới đây.  *Hình 1.* Sơ đồ điều chế khí chlorine trong phòng thí nghiệm Hãy đề xuất một dung dịch để sử dụng cho từng mục đích sau: a) Cho vào bình làm khô để làm khô khí Cl_2. b) Tẩm vào bông đậy bình thu khí để hạn chế khí Cl_2 bay ra. Giải thích và viết phương trình hoá học minh hoạ nếu có.
3. Tình huống thực tiễn	Vận dụng kiến thức hoá học để giải thích hiện tượng và vấn đề thực tế trong đời sống, môi trường, sức khỏe.	Ví dụ 3: Giải thích vì sao việc sử dụng muối iodine giúp phòng tránh bệnh bướu cổ. *Hình 2.* Thiếu iodine có thể gây nên bệnh bướu cổ Ví dụ 4: Nhu cầu về nước sạch là thiết yếu và cấp

		bách của con người, nước sạch được dùng cho sinh hoạt ăn uống và sản xuất. Đề xuất chất phổ biến nhất dùng để xử lí nước hiện nay. *Hình 3.* Mô hình nhà máy xử lí nước sạch
4. Vận dụng cao – liên môn	Huy động kiến thức hoá học kết hợp với các lĩnh vực khác (Sinh học, Môi trường, Công nghệ) để đề xuất giải pháp sáng tạo cho vấn đề thực tiễn.	Ví dụ 5: Đề xuất biện pháp hạn chế tác hại của hợp chất CFC đối với tầng ôzôn.

Trên cơ sở các nguyên tắc và quy trình đã xác lập, nhóm nghiên cứu đã thiết kế hệ thống gồm 48 bài tập Hoá học thuộc chủ đề "Halogen – Hoá học 10". Hệ thống bài tập được xây dựng theo định hướng phát triển NLVDKTKN, bảo đảm đồng thời tính khoa học, tính thực tiễn và sự phù hợp với đặc điểm nhận thức của học sinh trung học phổ thông.

Hệ thống bài tập được phân chia thành bốn nhóm chính**,** tương ứng với bốn mức độ phát triển năng lực, phản ánh tiến trình từ nhận thức cơ bản đến vận dụng sáng tạo. Cấu trúc và mục tiêu cụ thể của từng nhóm được thể hiện trong Bảng 1.

Bốn nhóm bài tập trên được sắp xếp theo tiến trình phát triển năng lực từ thấp đến cao, đồng thời thể hiện mối quan hệ logic giữa các giai đoạn của quá trình học tập: *Lĩnh hội kiến thức → Rèn luyện kĩ năng → Vận dụng thực tiễn → Mở rộng và sáng tạo.* Cụ thể:

- Nhóm 1 giúp học sinh củng cố kiến thức cơ bản, hình thành nền tảng cho tư duy khái quát về tính chất hoá học và xu hướng biến đổi của các nguyên tố nhóm halogen.

- Nhóm 2 tạo cơ hội cho học sinh quan sát, phân tích và thực hành, qua đó gắn kết tri thức lí thuyết với trải nghiệm thực tiễn trong phòng thí nghiệm.

- Nhóm 3 hướng học sinh vận dụng kiến thức để nhận diện, lí giải các hiện tượng thực tiễn, góp phần hình thành tư duy ứng dụng và giải quyết vấn đề**.**

- Nhóm 4 khuyến khích học sinh huy động tổng hợp kiến thức liên môn, phân tích các vấn đề môi trường – xã hội, từ đó đề xuất giải pháp sáng tạo và có trách nhiệm với cộng đồng.

Hệ thống bài tập được thiết kế không chỉ nhằm phát triển NLVDKTKN mà còn góp phần giúp giáo viên đổi mới phương pháp dạy học, chuyển từ mô hình *truyền thụ tri thức* sang *tổ chức hoạt động học tập tích cực, hợp tác và khám phá*. Qua đó, học sinh được rèn luyện khả năng tự học, tự nghiên cứu và sáng tạo, phù hợp với định hướng phát triển năng lực trong Chương trình giáo dục phổ thông 2018.

3.4. Biện pháp tổ chức dạy học với hệ thống bài tập định hướng phát triển năng lực

Để hệ thống bài tập phát huy hiệu quả trong việc phát triển NLVDKTKN cho học sinh, cần có những biện pháp tổ chức dạy học phù hợp với đặc trưng bộ môn Hoá học và định hướng đổi mới phương pháp giáo dục theo Chương trình giáo dục phổ thông 2018. Trên cơ sở đặc điểm của hệ thống bài tập và kết quả khảo sát thực tiễn, nhóm nghiên cứu đề xuất ba nhóm biện pháp chủ yếu như sau:

3.4.1. Tích hợp bài tập trong tiến trình dạy học

Hệ thống bài tập được vận dụng linh hoạt trong các giai đoạn của quá trình dạy học, góp phần phát huy vai trò chủ thể của người học và tăng cường hoạt động trải nghiệm – khám phá tri thức.

- Giai đoạn khởi động: Giáo viên sử dụng các tình huống gợi mở thực tiễn nhằm khơi dậy hứng thú học tập và định hướng nội dung bài học, chẳng hạn: tình huống về vai trò của chlorine trong khử trùng nước sinh hoạt.

- Giai đoạn hình thành kiến thức: Học sinh được tiếp cận bài tập dự đoán, bài tập gắn với thí nghiệm ảo hoặc video minh họa, giúp phát hiện – lí giải hiện tượng hoá học, từ đó hình thành tri thức mới.

- Giai đoạn luyện tập – củng cố: Tổ chức bài tập mở, gắn với bối cảnh địa phương, như tìm hiểu tác dụng của muối i-ốt hoặc ứng dụng clo trong tẩy trắng và xử lí nước sinh hoạt.

- Giai đoạn kiểm tra – đánh giá: Kết hợp bài tập tự luận, trắc nghiệm khách quan và phiếu đánh giá năng lực để xác định mức độ vận dụng kiến thức và kĩ năng của học sinh ở nhiều cấp độ khác nhau.

Việc tích hợp bài tập theo tiến trình này giúp quá trình dạy học trở nên sinh động, liền mạch và định hướng năng lực, tạo cơ hội cho học sinh phát triển tư duy hoá học và khả năng vận dụng tri thức vào thực tiễn.

3.4.2. Phối hợp các phương pháp dạy học tích cực

Để tăng cường tính chủ động, sáng tạo và năng lực hợp tác của học sinh, giáo viên cần kết hợp linh hoạt hệ thống bài tập với các phương pháp dạy học tích cực, cụ thể:

- Dạy học dự án: Tổ chức các dự án học tập nhỏ như "Ứng dụng halogen trong đời sống và bảo vệ môi trường", trong đó học sinh thu thập thông tin, thiết kế sản phẩm (poster, video, mô hình) và trình bày kết quả nghiên cứu.

- Dạy học theo hợp đồng hoặc theo trạm: Học sinh được lựa chọn nhiệm vụ học tập phù hợp với năng lực và tốc độ cá nhân, qua đó rèn luyện tính tự học, tự chịu trách nhiệm và năng lực giải quyết vấn đề.

- Thảo luận nhóm và trình bày sản phẩm học tập: Khuyến khích học sinh hợp tác, trao đổi, phản biện và chia sẻ kết quả, giúp phát triển năng lực giao tiếp, hợp tác và năng lực vận dụng kiến thức vào thực tiễn.

Sự phối hợp đa dạng các phương pháp dạy học giúp bài tập không chỉ là công cụ củng cố kiến thức mà còn trở thành phương tiện tổ chức hoạt động học tập tích cực, đáp ứng mục tiêu phát triển phẩm chất và năng lực học sinh trong chương trình giáo dục mới.

3.4.3. Đánh giá kết quả học tập theo tiêu chí năng lực

Đánh giá kết quả học tập cần được thực hiện theo hướng lấy người học làm trung tâm, chú trọng đến quá trình hình thành và phát triển năng lực. Hệ thống bài tập được thiết kế gắn với bốn mức độ năng lực: (1) Nhận biết; (2) Hiểu; (3) Vận dụng; (4) Vận dụng cao.

Giáo viên sử dụng bảng tiêu chí đánh giá (rubrics) để xác định mức độ hoàn thành nhiệm vụ học tập, kết hợp tự đánh giá và đánh giá đồng đẳng [13]. Cách tiếp cận này giúp đo lường cả quá trình và kết quả học tập, đồng thời phản ánh sự tiến bộ của từng học sinh trong phát triển NLVDKTKN.

Việc áp dụng rubrics giúp học sinh tự nhận thức năng lực bản thân, điều chỉnh chiến lược học tập phù hợp, đồng thời hỗ trợ giáo viên thu thập minh chứng khách quan để cải tiến phương pháp và nội dung dạy học.

Tóm lại, ba biện pháp trên bảo đảm tính hệ thống, linh hoạt và phù hợp thực tiễn, góp phần nâng cao hiệu quả sử dụng bài tập trong dạy học hoá học. Việc kết hợp các phương pháp dạy học tích cực và đánh giá theo tiêu chí năng lực giúp học sinh không chỉ nắm vững kiến thức mà còn phát triển năng lực vận dụng, sáng tạo và giải quyết vấn đề – những yêu cầu cốt lõi của Chương trình giáo dục phổ thông 2018.

3.5. Thực nghiệm sư phạm

* Kết quả bài kiểm tra 15 phút

Bảng 2. Bảng tổng hợp các tham số đặc trưng bài KT1

Tham số thống kê	**THPT Diễn Châu 2**		**THPT Diễn Châu 3**	
	TN1 (10A1)	ĐC1 (10A2)	TN2 (10A7)	ĐC2 (10A6)
Sĩ số	42	42	43	43
Mode	8	6	7	6
Trung vị	8	7	7	6
TB cộng	8,07	7,10	6,72	6,00
Độ lệch chuẩn	1,24	1,48	1,33	0,98
Giá trị p	0,000768		0,002715	
ES	0,66		0,74	

* Kết quả bài kiểm tra 45 phút

Bảng 3. Bảng tổng hợp các tham số đặc trưng bài KT2

Tham số thống kê	**THPT Diễn Châu 2**		**THPT Diễn Châu 3**	
	TN1 (10A1)	ĐC1 (10A2)	TN2 (10A7)	ĐC2 (10A6)
Mode	9	8	7	6
Trung vị	9	8	7	6
TB cộng	8,45	7,48	7,05	6,42
Độ lệch chuẩn	1,21	1,49	1,38	1,20
Giá trị p	0,000731		0,013483	
ES	0,66		0,52	

Kết quả (Bảng 2, Bảng 3) cho thấy điểm trung bình lớp TN luôn cao hơn lớp ĐC. Giá trị $p < 0,05$ chứng tỏ sự khác biệt có ý nghĩa thống kê, không xảy ra ngẫu nhiên. Giá trị ES = 0,52 – 0,74, thể hiện mức độ ảnh hưởng trung bình, cho thấy biện pháp dạy học có tác động tích cực đến kết quả học tập.

Kết quả thực nghiệm sư phạm (Bảng 4) cho thấy điểm trung bình cộng của các lớp thực nghiệm (TN) luôn cao hơn lớp đối chứng (ĐC), chứng tỏ học sinh lớp TN tích cực, chủ động và có khả năng vận dụng kiến thức, kĩ năng tốt hơn. Phép kiểm chứng t-test độc lập cho thấy tất cả giá trị $p < 0,05$, khẳng định sự khác biệt giữa hai nhóm có ý nghĩa thống kê. Mức độ ảnh hưởng (ES) ở bài kiểm tra số 1 là 0,66 (THPT Diễn Châu 2) và 0,74 (THPT Diễn Châu 3); ở bài kiểm tra số 2 là 0,66 (THPT Diễn Châu 2) và 0,52 (THPT Diễn Châu 3), đều thuộc mức ảnh hưởng trung bình, thể hiện tính ổn định và khả năng nhân rộng. Kết quả giáo viên và học sinh đánh giá NLVDKTKN đều có $p < 0,05$, ES nhỏ nhưng ổn định, điểm trung bình các tiêu chí tăng rõ sau thực nghiệm, cho thấy năng lực vận dụng kiến thức, kĩ năng của học sinh được phát triển đáng kể. Các biểu hiện quan sát được gồm:

- Học sinh biết huy động kiến thức liên môn (Hoá học, Vật lí, Sinh học, Môi trường) để giải thích hiện tượng thực tiễn như khử trùng nước, tác dụng của iodine, hoặc tác hại của CFC.

- Biết phân tích, so sánh và phản biện các phương án giải quyết vấn đề, thể hiện khả năng tư duy hoá học và sáng tạo.

- Tự tin thực hiện thí nghiệm, viết báo cáo và trình bày kết quả bằng sơ đồ, mô hình hoặc video, chứng tỏ năng lực ứng dụng kĩ năng thực hành và công nghệ.

Kết quả này phù hợp với nghiên cứu bán thực nghiệm của Phạm Thị Bình, Đặng Thị Lộc & Hoàng Xuân Quỳnh, khi dạy học dựa trên tìm tòi giúp học sinh phát triển mạnh mẽ năng lực vận dụng và tìm hiểu thế giới tự nhiên [14].

Bảng 4. Bảng giá trị p, ES kết quả GV đánh giá NLVDKTKN của HS

THPT Diễn Châu 2			**THPT Diễn Châu 3**		
$P_{t\text{-}test}$		**ES**	**$P_{t\text{-}test}$**		**ES**
P(1-2)	**P(2-3)**		**P(1-2)**	**P(2-3)**	
0,04779	0,02635	0,36392	0,04940	0,01218	0,35626
0,04143	0,02403	0,37845	0,04500	0,01323	0,38419
0,03055	0,04027	0,40808	0,03188	0,04053	0,38701
0,04042	0,02380	0,38104	0,00899	0,02380	0,48742
0,01265	0,02324	0,48531	0,01325	0,02553	0,46131
0,03139	0,02582	0,40566	0,03233	0,01964	0,38460
0,03194	0,03988	0,40407	0,04122	0,02173	0,36252

3.6. Hạn chế của nghiên cứu

Mặc dù đạt được những kết quả tích cực, nghiên cứu vẫn tồn tại một số hạn chế nhất định.

Thứ nhất, quy mô thực nghiệm còn hạn chế, chỉ được tiến hành tại hai trường trung học phổ thông trong cùng một địa phương, nên kết quả chưa phản ánh đầy đủ sự đa dạng về điều kiện dạy học giữa các vùng miền.

Thứ hai, thời gian thực nghiệm tương đối ngắn (một học kỳ), do đó chưa đủ để theo dõi và đánh giá sự phát triển năng lực vận dụng kiến thức và kĩ năng của học sinh trong quá trình học tập lâu dài. Thứ ba, nghiên cứu chưa xem xét sâu các yếu tố cá nhân như giới tính, hứng thú học tập hay điều kiện học tập của học sinh – những yếu tố có thể ảnh hưởng đến sự hình thành và phát triển năng lực này.

Các hạn chế trên là cơ sở để nhóm tác giả tiếp tục mở rộng phạm vi và thời gian nghiên cứu trong các giai đoạn tiếp theo, nhằm nâng cao tính khái quát và độ tin cậy của kết quả.

4. KẾT LUẬN VÀ HƯỚNG NGHIÊN CỨU

4.1. Kết luận

Nghiên cứu đã xác định được cấu trúc, biểu hiện và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hình thành NLVDKTKN của học sinh trong dạy học Hoá học theo định hướng Chương trình giáo dục phổ thông 2018.

Trên cơ sở đó, nhóm nghiên cứu đã xây dựng hệ thống bài tập chủ đề "Halogen – Hoá học 10" bảo đảm tính khoa học, thực tiễn và sư phạm; đồng thời đề xuất ba biện pháp sử dụng hệ thống bài tập trong dạy học gồm: (i) Tích hợp bài tập trong tiến trình dạy học; (ii) Kết hợp các phương pháp dạy học tích cực; (iii) Đánh giá kết quả theo tiêu chí năng lực.

Kết quả thực nghiệm sư phạm tại hai trường THPT ở Nghệ An chứng minh tính khả thi và hiệu quả của các biện pháp đề xuất. Học sinh nhóm thực nghiệm thể hiện sự tiến bộ rõ rệt về kiến thức, kĩ năng và thái độ học tập so với nhóm đối chứng.

Ý nghĩa thực tiễn: Kết quả nghiên cứu cung cấp một mô hình khả thi trong thiết kế và sử dụng bài tập Hoá học định hướng phát triển năng lực. Hệ thống bài tập có thể mở rộng áp dụng cho các chủ đề khác trong chương trình Hoá học phổ thông, đặc biệt là các nội dung gắn với đời sống, môi trường và sản xuất. Bên cạnh đó, nghiên cứu góp phần hỗ trợ giáo viên đổi mới hoạt động kiểm tra – đánh giá năng lực học sinh theo tinh thần của Chương trình giáo dục phổ thông 2018.

4.2. Hướng nghiên cứu tiếp theo

Trong giai đoạn tới, nhóm nghiên cứu dự kiến sẽ mở rộng thực nghiệm sang các chủ đề phi kim khác trong Chương trình Hoá học 10 và 11 như: "Nitrogen – Sulfur". Đây là các chủ đề có nội dung kiến thức và bản chất hoá học tương đồng với chủ đề đã nghiên cứu, đồng thời gắn liền với nhiều hiện tượng thực tiễn trong tự nhiên và đời sống, rất phù hợp để phát triển NLVDKTKN cho học sinh.

Bên cạnh đó, nhóm nghiên cứu sẽ xây dựng và hoàn thiện bộ công cụ đánh giá chuẩn hoá NLVDKTKN trong dạy học Hoá học ở cấp trung học phổ thông, hướng tới đo lường và theo dõi sự phát triển năng lực của học sinh một cách khách quan, liên tục và bền vững. Kết quả của hướng nghiên cứu này kỳ vọng sẽ đóng góp cơ sở khoa học và thực tiễn cho việc tổ chức dạy học theo định hướng phát triển năng lực, phù hợp với mục tiêu và tinh thần của Chương trình giáo dục phổ thông 2018.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Giáo dục và Đào tạo (2018a). Chương trình giáo dục phổ thông – Chương trình tổng thể (ban hành kèm theo Thông tư số 32/2018/TT-BGDĐT ngày 26/12/2018 của Bộ trưởng Bộ GD-ĐT).
2. Bộ Giáo dục và Đào tạo (2018b). Chương trình giáo dục phổ thông môn Hoá học (ban hành kèm theo Thông tư số 32/2018/TT-BGDĐT ngày 26/12/2018 của Bộ trưởng Bộ GD-ĐT).
3. Nguyễn Đức Dũng , Hoàng Minh Xuân (2016). Phát triển năng lực vận dụng kiến thức qua bài tập hữu cơ thực tiễn. Tạp chí Giáo dục, 390, 23–27.
4. Cao Cự Giác (Chủ biên), Nguyễn Thị Nhị, Trần Thị Gái, Nguyễn Văn Minh, Nguyễn Thị Hoa, Nguyễn Thị Phượng Liên, Nguyễn Thị Diễm Hằng, Nguyễn Thị Liên Hương (2017). Bài tập đánh giá năng lực khoa học tự nhiên theo tiếp cận PISA. Nxb Đại học Quốc gia Hà Nội.
5. Arnold, J. C., Fischer, F., & Neumann, K. (2018). Developing students' scientific reasoning competencies in chemistry. Chemistry Education Research and Practice, 19(1), 100–117. https://doi.org/10.1039/C7RP00175A.
6. Lee, M., & Louis, K. S. (2019). Mapping a strong school culture and linking it to sustainable school improvement. Teaching and Teacher Education, 81, 84–96. https://doi.org/10.1016/j.tate.2019.02.001.
7. M. Chi, C. Zheng & P. He. - Assessing high school students' chemical thinking using an essential questions-perspective framework, Chem. Educ. Res. Pract., 25 (2024), 1143–1158. DOI: 10.1039/D4RP00106K.
8. Cao Cự Giác (Chủ biên), Đặng Thị Thuận An, Nguyễn Đình Độ, Nguyễn Xuân Hồng Quân, Phạm Ngọc Tuấn (2022), Hoá học 10 (SGK Chân trời sáng tạo). Nxb Giáo dục Việt Nam.
9. Nguyễn Thị Bích Ngọc & Phan Thị Thanh Hới (2020). Rèn luyện kĩ năng tư duy phản biện cho học sinh trong dạy học chương "Chuyển hóa vật chất và năng lượng" (Sinh học 11). Tạp chí Giáo dục, (487, Kì 1), 34–39.
10. Đào Thị Hoàng Hoa, Nguyễn Hoàng Gia Khánh & Thái Hoài Minh (2024). Các mô hình lí luận và phương pháp dạy học Hoá học hiện đại. Tạp chí Khoa học – Trường Đại học Sư phạm TP. Hồ Chí Minh, 21(4), 1465–1478. https://doi.org/10.4043/apjer.2024.15362.

11. Đồng Thanh Lân, Trần Trung Ninh (2020). Sử dụng hệ thống bài tập gắn với thực tiễn trong dạy học chương Kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, nhôm (Hoá học 12) nhằm phát triển năng lực vận dụng kiến thức, kĩ năng cho học sinh. Tạp chí Giáo dục, Số đặc biệt tháng 9/2020, 57–60.
12. Cao Cự Giác (2014). Hỏi đáp hoá học phổ thông - Những vấn đề liên quan đến thực tiễn. Nxb Đại học Quốc gia Hà Nội.
13. Nguyễn Ngọc Hà (Chủ biên), Nguyễn Văn Hải, Đặng Thị Oanh & Phạm Thị Việt Hà (2018). Ôn tập – Kiểm tra, đánh giá năng lực học sinh. Nxb Đại học Sư phạm.
14. Phạm Thị Bình, Đặng Thị Lộc & Hoàng Xuân Quỳnh (2025). Hiệu quả của dạy học dựa trên tìm tòi (Inquiry-Based Learning) trong phát triển năng lực tìm hiểu thế giới tự nhiên cho học sinh: Một nghiên cứu bán thực nghiệm với môn Hoá học ở trường phổ thông. Tạp chí Giáo dục, 25(19), 47–52.

Developing students' ability to apply knowledge and skills through a system of exercises on the topic of halogen - Chemistry 10

Abstract. In the context of a comprehensive renovation of general education, which is oriented towards developing learners' competencies and qualities, it has become essential to foster students' ability to apply their knowledge and skills, both theoretically and practically. Given that high school chemistry teaching currently focuses mainly on transmitting content, this study aims to design and implement a system of chemistry exercises on the topic of halogen elements for Grade 10 Chemistry, in line with competency-based education. This exercise system was developed using active teaching methods, particularly problem-based and contract-based learning, to encourage students to foster autonomous learning and to be creative.

The research findings indicate that the proposed exercise system is feasible, effective and consistent with the 2018 General Education Curriculum. It significantly improves students' motivation to learn, their chemical thinking skills, and their ability to apply knowledge and skills.

This study makes a scientific and practical contribution to the innovation of chemistry teaching methods in high schools by providing a framework for competency assessment and suggesting further research directions for other chemistry topics in the general education curriculum.

Keywords: Competency-based education, problem-based learning, chemistry exercises, halogen elements, application of knowledge and skills.

DOI: 10.15625/vap.2025.0132

Giáo dục STEM trong thời đại IoT: Tiếp cận quy trình 6E trong dạy học chủ đề "Ứng dụng công nghệ IoT trong mô hình tưới cây tự động"

Nguyễn Thị Hằng[1], Cao Cự Giác[2,*]

[1]*Trường THCS Võ Văn Tần, Thành phố Hồ Chí Minh*
[2]*Trường Đại học Vinh, Nghệ An*

[*]Email: *giaccc@vinhuni.edu.vn*

1. GIỚI THIỆU

Trong bối cảnh đổi mới căn bản và toàn diện giáo dục hiện nay, giáo dục STEM (Science, Technology, Engineering, Mathematics) được xem là một định hướng dạy học hiện đại, góp phần phát triển năng lực toàn diện, đặc biệt là năng lực tư duy sáng tạo và giải quyết vấn đề của học sinh. Việc tổ chức các hoạt động dạy học theo định hướng STEM giúp người học tiếp cận tri thức khoa học – công nghệ theo hướng tích hợp, từ đó hình thành khả năng vận dụng kiến thức vào các tình huống thực tiễn.

Trên thế giới, các nghiên cứu về giáo dục STEM đã được triển khai mạnh mẽ từ đầu thập niên 2010 và được xem là một trong những xu hướng giáo dục trọng yếu của thế kỷ XXI [1-2]. Theo Stephanie và Erin, mục tiêu cốt lõi của giáo dục STEM là phát triển cho người học những năng lực cốt lõi của thế kỷ XXI, đặc biệt là năng lực thích ứng, tư duy khoa học và khả năng giải quyết vấn đề trong bối cảnh liên ngành [3]. Cùng hướng tiếp cận này, Reynders, Lantz, Ruder, Courtney và Renée đã ứng dụng bảng Rubrics để đánh giá tư duy phản biện và năng lực xử lí thông tin của sinh viên trong các khoá học STEM ở bậc đại học, qua đó khẳng định vai trò của công cụ đánh giá này trong việc nâng cao hiệu quả học tập và tạo hứng thú cho người học [4].

Hallström và Schönborn nhấn mạnh rằng tính tích hợp trong giáo dục STEM cần được thực hiện song song với việc bảo tồn bản sắc và đặc thù của từng môn học, qua đó tạo nên cầu nối hiệu quả giữa lí thuyết và thực hành, giúp người học hình thành năng lực vận dụng tri thức vào bối cảnh thực tiễn [5]. Từ góc nhìn tương tự, Kurup, Li, Powell và Brown cho rằng giáo dục STEM nên được khởi đầu từ bậc tiểu học nhằm sớm nuôi dưỡng hứng thú khoa học, phát triển năng lực hợp tác và khả năng học tập tích hợp của học sinh [6]. Theo các tác giả này, giáo viên đóng vai trò trung tâm trong việc dẫn dắt quá trình dạy học STEM, từ đó bồi dưỡng năng lực thực hành và sáng tạo cho người học.

Song song với xu hướng này, cùng với sự phát triển mạnh mẽ của Internet of Things (IoT), nhiều nghiên cứu gần đây đã mở ra hướng tiếp cận mới cho giáo dục STEM theo mô hình "thực hành thông minh" (smart practice). Terzieva và cộng sự chỉ ra rằng việc tích hợp IoT trong các dự án học tập STEM không chỉ tăng cường tính trải nghiệm mà còn khuyến khích học sinh tương tác sâu hơn với môi trường thật, phát triển tư duy hệ thống và năng lực giải quyết vấn đề phức hợp [7]. Benita và cộng sự cũng đã triển khai một hệ sinh thái học tập dựa trên IoT tại Singapore, cho phép hơn 100.000 học sinh tham gia các dự án tích hợp quy mô lớn, qua đó thúc đẩy năng lực tư duy hướng dữ liệu (data-driven thinking) và đổi mới sáng tạo trong học tập [8].

Ở Việt Nam, giáo dục STEM đã và đang được quan tâm đẩy mạnh trong Chương trình Giáo dục Phổ thông 2018, với nhiều công trình nghiên cứu và thử nghiệm tiêu biểu trong các lĩnh vực Vật lí, Hoá học và Sinh học. Các tác giả như Nguyễn Thị Thu Hằng, Phạm Hữu Tài và cộng sự; Cao Cự Giác và Nguyễn Thị Hằng đã đề xuất nhiều mô hình dạy học STEM hướng tới phát triển năng lực khoa học – kĩ thuật cho học sinh phổ thông [9-11]. Đặc biệt, trong những năm gần đây, xu hướng tích hợp IoT vào các chủ đề STEM như "Nhà thông minh", "Hệ thống tưới cây tự động" hay "Cảnh báo môi trường" đang trở thành một hướng tiếp cận mới, vừa phù hợp với bối cảnh chuyển đổi số và Cách mạng công nghiệp 4.0, vừa gắn liền với các vấn đề thực tiễn của đời sống địa phương [12]. Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu trước về chủ đề IoT trong giáo

dục STEM mới tập trung ở cấp trung học phổ thông hoặc đại học, chủ yếu ở khía cạnh kĩ thuật và công nghệ, trong khi ít công trình đi sâu khai thác khả năng phát triển năng lực tư duy sáng tạo và giải quyết vấn đề ở học sinh trung học cơ sở. Ngoài ra, đa số các nghiên cứu mới dừng ở mức xây dựng mô hình hoặc thiết kế học liệu, chưa đề xuất và thử nghiệm một quy trình dạy học có tính hệ thống gắn liền với thực hành sáng tạo của học sinh.

Xuất phát từ thực tiễn đó, nghiên cứu này trình bày việc vận dụng quy trình dạy học 6E (Engage – Explore – Explain – Engineer – Enrich – Evaluate) trong tổ chức dạy học chủ đề "Ứng dụng công nghệ IoT trong mô hình tưới cây tự động". Nghiên cứu hướng đến mục tiêu làm rõ hiệu quả của quy trình 6E trong việc phát triển năng lực STEM, đặc biệt là năng lực giải quyết vấn đề và sáng tạo của học sinh, thông qua các hoạt động thiết kế, chế tạo và vận hành sản phẩm công nghệ gắn với đời sống thực tiễn.

2. TỔNG QUAN

2.1. Giáo dục STEM và xu hướng tích hợp AI, IoT

Internet of Things hay "Internet vạn vật" – là một mạng lưới các thiết bị vật lí được kết nối internet, có khả năng thu thập, truyền tải và xử lí dữ liệu nhằm tự động hoá các hoạt động trong đời sống, sản xuất và giáo dục. Theo Luigi Atzori và cộng sự, IoT được xem là bước phát triển tất yếu của công nghệ thông tin – truyền thông (ICT), đánh dấu sự chuyển dịch từ "Internet của con người" sang "Internet của vạn vật", nơi các đối tượng vật lí có thể giao tiếp thông minh với nhau thông qua cảm biến và hệ thống điều khiển [13]. Ngày nay, IoT đã được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như y tế, nông nghiệp, giao thông, giáo dục và quản lí năng lượng. Trong giáo dục, IoT mở ra khả năng hình thành các môi trường học tập thông minh (smart learning environments), cho phép học sinh trải nghiệm trực tiếp các hiện tượng tự nhiên và công nghệ, đồng thời tăng cường khả năng tư duy hệ thống, tư duy dữ liệu và năng lực giải quyết vấn đề thực tiễn [8]. Đặc biệt, IoT đóng vai trò cầu nối giữa thế giới vật lí và không gian ảo, giúp người học khai thác dữ liệu cảm biến theo thời gian thực, từ đó thiết kế các mô hình học tập mô phỏng, điều khiển hoặc tự động hoá. Những ứng dụng điển hình bao gồm: hệ thống tưới cây thông minh, nhà thông minh (smart home), giám sát môi trường, hoặc quản lí năng lượng trong trường học. Việc tích hợp IoT vào hoạt động học tập không chỉ góp phần hình thành năng lực công nghệ và kĩ thuật cho học sinh mà còn khơi gợi hứng thú học tập thông qua các trải nghiệm sáng tạo và thực hành.

Giáo dục STEM (Science – Technology – Engineering – Mathematics) được hình thành từ cuối thế kỷ XX và phát triển mạnh mẽ từ đầu thế kỷ XXI. Mục tiêu của giáo dục STEM là trang bị cho người học khả năng tư duy tích hợp, sáng tạo và ứng dụng tri thức khoa học – kĩ thuật để giải quyết vấn đề thực tiễn [14]. Theo Li và cộng sự, STEM không chỉ là sự kết hợp bốn lĩnh vực riêng biệt, mà là một phương pháp tiếp cận liên ngành, trong đó người học vận dụng kiến thức tổng hợp để thiết kế sản phẩm, giải quyết tình huống và sáng tạo ra giải pháp hữu ích cho cộng đồng [15]. Trong giáo dục phổ thông, dạy học STEM hướng tới việc hình thành các năng lực cốt lõi của công dân thế kỷ XXI, bao gồm: tư duy phản biện, hợp tác, sáng tạo và sử dụng công nghệ hiệu quả. Các mô hình dạy học STEM hiệu quả thường dựa trên quy trình khám phá và kiến tạo tri thức (5E, 6E, hoặc PBL – Project-Based Learning). Việc tổ chức các chủ đề STEM theo hướng "vấn đề thực tiễn – kiến thức tích hợp – sản phẩm ứng dụng" được xem là cách tiếp cận giúp học sinh hiểu sâu, làm thật và học thật.

Bước vào thời đại Cách mạng công nghiệp 4.0, sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ IoT đã trở thành động lực thúc đẩy đổi mới trong giáo dục STEM. Theo Terzieva và cộng sự (2022), việc ứng dụng IoT trong dạy học STEM mang lại cho học sinh cơ hội được tham gia vào toàn bộ chu trình kĩ thuật – từ thiết kế, chế tạo, thử nghiệm đến tối ưu hoá sản phẩm [7]. Thông qua các công cụ như cảm biến, bộ điều khiển vi mạch và phần mềm lập trình, học sinh không chỉ được rèn luyện kĩ năng công nghệ mà còn hình thành tư duy khoa học, tư duy hệ thống và năng lực giải quyết vấn đề thực tế.

Trong những năm gần đây, xu hướng tích hợp trí tuệ nhân tạo (AI) và internet vạn vật (IoT) vào các chủ đề STEM đã nổi lên như một hướng đi mới, gia tăng tính thực tiễn và hiện đại của nội dung dạy học. Việc kết hợp hai công nghệ này giúp học sinh hiểu sâu hơn về ứng dụng thực tế của khoa học và kĩ thuật trong đời sống, đồng thời phát triển năng lực sáng tạo và tư duy số. Chẳng hạn, ở các dự án STEM về "ngôi nhà thông minh", học sinh có thể vận dụng kiến thức vật lí, tin học và công nghệ để lắp ráp mạch điện, lập trình điều khiển cảm biến và phân tích dữ liệu. Tương tự, với các chủ đề "Robot điều khiển bằng trí tuệ nhân tạo",

người học có cơ hội quan sát trực tiếp sự vận hành của các nguyên lí AI, qua đó hình thành tư duy điều khiển, giám sát và định hướng nghề nghiệp trong lĩnh vực công nghệ. Nhóm tác giả Huệ và Hòa cho biết việc thiết kế các chủ đề STEM tích hợp AI và IoT không chỉ giúp học sinh hiểu nguyên lí hoạt động của các hệ thống tự động mà còn góp phần phát triển kĩ năng sáng tạo, năng lực thiết kế kĩ thuật và định hướng nghề nghiệp trong thời đại số [16]. Rõ ràng, việc tích hợp AI và IoT mang lại những cơ hội học tập trải nghiệm phong phú hơn so với mô hình STEM truyền thống, đồng thời đưa học sinh đến gần hơn với các xu thế công nghệ toàn cầu. Các tác giả Giac, Hang và Giang khẳng định rằng việc tích hợp công nghệ Internet of Things (IoT) vào các sản phẩm STEM mang lại nhiều hiệu quả thiết thực, không chỉ nâng cao chất lượng và tính trải nghiệm trong dạy học mà còn mở rộng khả năng ứng dụng kiến thức khoa học vào các tình huống thực tiễn của đời sống hiện nay [12].

Có thể khẳng định, việc kết hợp giữa IoT, AI và giáo dục STEM là một hướng phát triển tất yếu của đổi mới dạy học trong kỷ nguyên số. Đây không chỉ là giải pháp nâng cao tính thực tiễn và hiện đại của bài học mà còn là con đường giúp hình thành ở người học năng lực tư duy tích hợp, sáng tạo, và khả năng ứng dụng tri thức vào giải quyết các vấn đề của đời sống – những phẩm chất quan trọng của công dân thế kỷ XXI.

2.2. Quy trình dạy học 6E

Tiền đề của mô hình dạy học 6E bắt nguồn từ mô hình dạy học 5E, một quy trình giảng dạy được Tổ chức Nghiên cứu Chương trình Khoa học Sinh học (BSCS) đề xuất từ những năm 1980. Mục tiêu của mô hình này nhằm hình thành và phát triển cho học sinh các năng lực thiết yếu của công dân thế kỷ XXI, bao gồm khả năng thích ứng với môi trường, kĩ năng giao tiếp xã hội, năng lực giải quyết vấn đề, kĩ năng tự quản lí và tư duy sáng tạo [17]. Mô hình 5E được xây dựng dựa trên năm giai đoạn học tập liên tiếp, tương ứng với năm chữ cái "E" trong tiếng Anh, gồm: *Engage* (Khởi động – tạo hứng thú): Giai đoạn kích thích động cơ, gây tò mò và định hướng cho người học về chủ đề sắp tìm hiểu; *Explore* (Khám phá): Học sinh chủ động tham gia vào các hoạt động tìm tòi, quan sát, thực hành để khám phá kiến thức mới; *Explain* (Giải thích): Giáo viên hướng dẫn học sinh phân tích, lí giải các hiện tượng và khái quát hoá kiến thức khoa học; *Enrich* (Mở rộng): Học sinh được mở rộng, liên hệ hoặc ứng dụng kiến thức vào những tình huống thực tiễn khác; *Evaluate* (Đánh giá): Quá trình phản tư và đánh giá nhằm xác định mức độ hiểu biết, năng lực và tiến bộ của người học.

Đến năm 2004, Trung tâm STEM về Giảng dạy và Học tập (STEM-CTL) thuộc Hiệp hội Quốc tế về Công nghệ và Giáo dục Kĩ thuật (ITEEA) đã chính thức lựa chọn mô hình 5E của BSCS làm cơ sở để phát triển chương trình Engineering by DeSIGN™ Model – một mô hình giảng dạy nhấn mạnh vai trò của thiết kế kĩ thuật trong giáo dục STEM. Song song đó, Tiêu chuẩn Khoa học Thế hệ Mới (Next Generation Science Standards – NGSS) được công bố tại Hoa Kỳ đã xác định "thực hành thiết kế kĩ thuật (Science and Engineering Practices)" là một trong những năng lực cốt lõi, có giá trị tương đương với các nội dung học thuật của các môn khoa học trong chương trình giáo dục phổ thông K–12. Việc đưa kĩ năng thiết kế kĩ thuật vào chương trình chính khoá không chỉ khẳng định vị thế của hoạt động kĩ thuật trong giáo dục mà còn tạo tiền đề cho sự phát triển của các chương trình học tích hợp theo định hướng STEM. Chính yêu cầu đổi mới này đã thúc đẩy việc làm nổi bật hai thành tố "T" (Technology – Công nghệ) và "E" (Engineering – Kĩ thuật) trong mô hình giáo dục STEM. Trên cơ sở đó, STEM-CTL đã đề xuất mở rộng mô hình 5E thành mô hình 6E, bằng cách bổ sung thêm một giai đoạn thứ sáu – *Engineer* (Thực hành kĩ thuật). Mô hình 6E Learning by DeSIGN™ được thiết kế theo định hướng lấy học sinh làm trung tâm, nhấn mạnh vào sự kết hợp giữa khám phá khoa học và thiết kế kĩ thuật. Trong đó, người học không chỉ được khuyến khích tìm hiểu và phân tích hiện tượng mà còn được tham gia vào quá trình sáng tạo, chế tạo và thử nghiệm các giải pháp kĩ thuật cụ thể. Nhiều nghiên cứu gần đây đã khẳng định tính khả thi và hiệu quả của mô hình 6E trong việc phát triển năng lực tư duy tích hợp, kĩ năng giải quyết vấn đề, cũng như khả năng sáng tạo của học sinh trong môi trường học tập STEM [18]. Có thể xem, sự ra đời của mô hình 6E là bước tiến quan trọng trong tiến trình phát triển các lí thuyết dạy học hiện đại, góp phần đưa hoạt động học tập của học sinh tiệm cận hơn với thực tiễn của khoa học và công nghệ trong thế kỷ XXI.

Theo Burke, mô hình 6E là mở rộng từ mô hình 5E (Engage – Explore – Explain – Enrich – Evaluate) bằng cách bổ sung thêm pha Engineer (kĩ thuật hoá/thiết kế kĩ thuật) để hướng tới giáo dục STEM tích hợp thiết kế và kĩ thuật [19].

Bảng 1. Các giai đoạn trong quy trình dạy học 6E (Burke, 2014)

Giai đoạn	Mục đích	Vai trò của giáo viên
Engage (Tạo hứng thú)	Kích thích sự tò mò, liên kết kinh nghiệm trước đó của học sinh với nội dung mới, tạo ra bối cảnh học tập có ý nghĩa.	Đặt câu hỏi gợi mở, đưa ra tình huống thực tiễn hoặc vấn đề liên quan để khơi gợi sự chú ý và khởi động động cơ học.
Explore (Khám phá)	Học sinh chủ động tham gia vào hoạt động khám phá - quan sát, thử nghiệm, thu thập dữ liệu - để xây dựng hiểu biết ban đầu.	Cung cấp vật liệu, thiết bị, cảm biến (nếu có ứng dụng IoT),… hướng dẫn sơ bộ nhưng để học sinh tự tìm tòi.
Explain (Giải thích)	Học sinh và giáo viên cùng phân tích, lí giải hiện tượng, xác định khái niệm, thuật ngữ, kết nối hiểu biết với kiến thức lí thuyết.	Hướng dẫn học sinh diễn giải dữ liệu, mô hình hoá hiện tượng bằng ngôn ngữ khoa học, sửa chữa những hiểu nhầm.
Engineer (Thực hành kĩ thuật)	Giai đoạn mới so với 5E - học sinh vận dụng kiến thức và hiểu biết để thiết kế, chế tạo, thử nghiệm và tối ưu hoá một giải pháp kĩ thuật.	Hướng dẫn quy trình thiết kế, hỗ trợ công cụ, cảm biến, phần mềm lập trình nếu ứng dụng IoT; tạo điều kiện cho học sinh thử nghiệm và cải tiến.
Enrich (Mở rộng)	Cho học sinh mở rộng, ứng dụng kiến thức và giải pháp vào bối cảnh mới, thúc đẩy sự liên hệ liên môn và mở rộng chiều sâu học tập.	Đưa ra các thách thức mới, tạo điều kiện cho học sinh phát triển thêm ý tưởng, so sánh giải pháp khác nhau, liên hệ với đời sống/địa phương.
Evaluate (Đánh giá)	Đánh giá kết quả học tập và thiết kế kĩ thuật của học sinh - kiểm tra mức độ hiểu biết, kĩ năng, tư duy kĩ thuật và khả năng vận dụng; đồng thời cho phép điều chỉnh để cải tiến.	Sử dụng rubrics, quan sát, phỏng vấn, portfolio hoặc báo cáo dự án để đánh giá hiểu biết khoa học và kĩ thuật, phản hồi để học sinh cải tiến.

3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

3.1. Thiết kế nghiên cứu

Nghiên cứu được triển khai theo hướng kết hợp giữa nghiên cứu líluận và nghiên cứu thực tiễn, nhằm xác định cơ sở khoa học cho việc vận dụng quy trình dạy học 6E trong giáo dục STEM và đánh giá tác động của mô hình này đến năng lực giải quyết vấn đề và sáng tạo (GQVĐ&ST) của học sinh. Thiết kế thực nghiệm theo mô hình trước, sau tác động, trong đó học sinh được trải nghiệm trọn vẹn chủ đề STEM "Ứng dụng công nghệ IoT trong mô hình tưới cây tự động".

3.2. Đối tượng và phạm vi thực hiện

Thực nghiệm được tiến hành trong năm học 2024-2025 với 92 học sinh lớp 8A1 và 8A2 của Trường THCS Võ Văn Tần, TP. Hồ Chí Minh. Đối tượng tham gia gồm cả học sinh nam và nữ, trình độ học lực trung bình – khá, tỉ lệ nam/nữ tương đối đồng đều, điều kiện học tập tương đối thuận lợi và có hứng thú với các hoạt động học tập thực hành, bảo đảm tính đồng nhất của mẫu và độ tin cậy của kết quả nghiên cứu.

3.3. Vai trò của giáo viên và học sinh trong quá trình thực nghiệm

Trong quá trình thực nghiệm, giáo viên đóng vai trò là người tổ chức, hướng dẫn và cố vấn học tập, chủ yếu hỗ trợ học sinh trong khâu định hướng vấn đề, hướng dẫn kĩ thuật và đảm bảo an toàn thiết bị. Học sinh là chủ thể trung tâm của quá trình học tập, thực hiện các hoạt động thiết kế, chế tạo, lập trình, vận hành và đánh giá hệ thống tưới cây thông minh. Mức độ can thiệp của giáo viên được kiểm soát ở mức tối thiểu nhằm bảo đảm tính độc lập, sáng tạo và năng lực tự giải quyết vấn đề của học sinh.

3.4. Công cụ và quy trình đánh giá

Để đo lường năng lực GQVĐ&ST, chúng tôi xây dựng bộ công cụ đánh giá năng lực giải quyết vấn đề và sáng tạo của học sinh dựa trên định hướng phát triển năng lực của Chương trình Giáo dục phổ thông 2018 và khung đánh giá năng lực STEM theo quy trình 6E (Burke, 2014), bao gồm 10 tiêu chí cụ thể như sau:

(1) Nhóm tiêu chí về nhận thức và xác định vấn đề

1. Nhận diện được vấn đề thực tiễn: Học sinh phát hiện và mô tả được tình huống có vấn đề trong đời sống – cụ thể là nhu cầu tưới cây tự động khi vắng nhà hoặc điều kiện thời tiết khô hạn.

2. Phân tích và xác định mục tiêu học tập: Học sinh hiểu được yêu cầu của dự án, xác định được nhiệm vụ học tập và mục tiêu cần đạt (ví dụ: đo độ ẩm, điều khiển máy bơm, hiển thị dữ liệu IoT).

(2) Nhóm tiêu chí về đề xuất và lập kế hoạch giải pháp

3. Đề xuất hướng tiếp cận và câu hỏi nghiên cứu: Học sinh đặt ra được câu hỏi định hướng như "Làm thế nào để cảm biến độ ẩm điều khiển máy bơm tự động?" hoặc "Làm thế nào để tiết kiệm nước trong quá trình tưới?".

4. Lập kế hoạch thực hiện dự án: Học sinh xác định được các bước cần thiết để chế tạo hệ thống, phân công nhiệm vụ trong nhóm, lựa chọn linh kiện phù hợp.

(3) Nhóm tiêu chí về thực hiện và vận dụng kiến thức liên môn

5. Khai thác và tích hợp kiến thức liên môn: Học sinh vận dụng kiến thức Vật lí (điện – cảm biến), Tin học (lập trình) và Công nghệ (lắp ráp mạch, mô hình) để giải quyết vấn đề.

6. Thực hiện giải pháp sáng tạo và hiệu quả: Học sinh biết thử nghiệm, điều chỉnh, hoặc cải tiến giải pháp (ví dụ: thay đổi ngưỡng độ ẩm, thêm cảnh báo qua điện thoại).

(4) Nhóm tiêu chí về trình bày và đánh giá sản phẩm

7. Trình bày sản phẩm rõ ràng, logic: Học sinh thể hiện được quy trình thiết kế và nguyên lí hoạt động của mô hình tưới thông minh thông qua báo cáo, poster hoặc trình bày miệng.

8. Đánh giá và phản biện giải pháp: Học sinh sử dụng tiêu chí khoa học để đánh giá hiệu quả hoạt động của hệ thống, so sánh với mục tiêu ban đầu, và tự điều chỉnh quy trình thực hiện.

(5) Nhóm tiêu chí về sáng tạo và ứng dụng mở rộng

9. Thể hiện tư duy sáng tạo: Học sinh có ý tưởng cải tiến sản phẩm (ví dụ: kết hợp cảm biến ánh sáng, dự báo thời tiết, hoặc điều khiển qua ứng dụng di động).

10. Vận dụng kiến thức vào tình huống mới: Học sinh có khả năng liên hệ và ứng dụng mô hình vào các bối cảnh khác như hệ thống tưới rau, hoa kiểng, hoặc nhà thông minh.

3.5. Phương pháp xử lí số liệu

Các dữ liệu thu thập được xử lí bằng phương pháp thống kê mô tả và suy luận (sử dụng phần mềm SPSS 26.0), bao gồm: Tính giá trị trung bình (Mean) và độ lệch chuẩn (SD); Kiểm định t-test cho mẫu phụ thuộc nhằm xác định mức độ khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa kết quả trước và sau tác động; Tính hệ số ảnh hưởng (Effect Size) để xác định mức độ tác động của mô hình dạy học 6E đến năng lực GQVĐ&ST của học sinh.

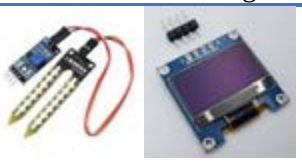
4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

4.1. Chủ đề "Ứng dụng công nghệ IoT trong mô hình tưới cây tự động"

Mỗi loại cây trồng cần được duy trì ở mức độ ẩm tối ưu để phát triển tốt. Hệ thống tưới tự động có thể được lập trình để kích hoạt khi độ ẩm đất giảm xuống dưới ngưỡng cho phép. Tuy nhiên, khi dự báo có mưa, hệ thống sẽ tạm hoãn việc tưới nhằm tiết kiệm nước. Dữ liệu thời tiết được thu thập từ trạm đo không dây giúp hệ thống ra quyết định chính xác về thời điểm tưới. Ngoài ra, phân bón thường được cung cấp thủ công, song có thể được hòa tan vào nước và phân phối qua hệ thống tưới để giảm sức lao động. Tuy nhiên, trong điều kiện mưa kéo dài, việc bón phân cần điều chỉnh để tránh ảnh hưởng tiêu cực đến cây trồng. Dự án học

tập này giúp học sinh giải quyết vấn đề thực tiễn – chăm sóc cây khi vắng nhà – bằng cách thiết kế hệ thống tưới tự động thông minh. Với sự hỗ trợ của công nghệ IoT, học sinh sử dụng cảm biến độ ẩm, bộ vi điều khiển ARM và trạm thời tiết không dây để thu thập, xử lí dữ liệu và điều khiển máy bơm nước. Qua đó, các em được trải nghiệm các hoạt động khảo sát cấu tạo thiết bị, lập trình điều khiển, đo đạc, xử lí số liệu, lắp ráp và vận hành hệ thống, góp phần phát triển tư duy kĩ thuật, kĩ năng thực hành và năng lực giải quyết vấn đề trong bối cảnh giáo dục STEM.

Bảng 2. Danh mục các dụng cụ chủ đề "Ứng dụng công nghệ IoT trong mô hình tưới cây tự động"

Cảm biến độ ẩm đất	Cảm biến ánh sáng	Cảm biến khoảng cách
Cảm biến nhiệt độ, độ ẩm	 Module LCD OLED	Động cơ bơm nước
Đèn LED màu	Module đóng ngắt 2 kênh	Yolo:Bit Grove Shield

4.2. Thiết kế tiến trình dạy học Chủ đề "Ứng dụng công nghệ IoT trong mô hình tưới cây tự động"

4.2.1. Tiến trình chung

Hình 1. Mô hình thực tế hệ thống tưới cây thông minh do học sinh thiết kế và lắp ráp

Chủ đề được tiến hành trong 3 tiết học, có thể thực hiện theo hai phương án:

(i) Phương án 1: Chủ đề thực hiện trong một buổi học hoàn chỉnh với thời lượng 3 giờ.

(ii) Phương án 2: Chủ đề được triển khai trong 3 buổi học, mỗi buổi 45 phút.

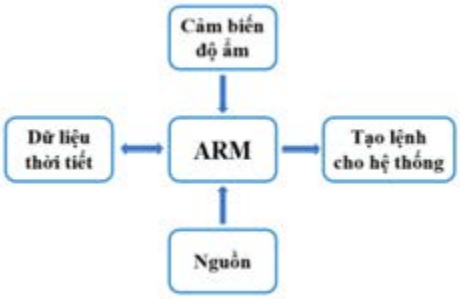
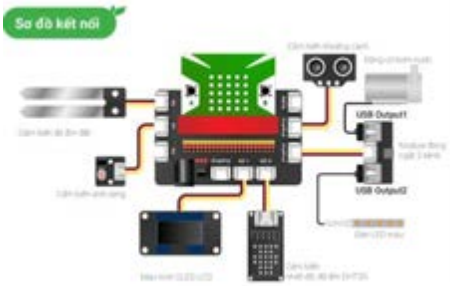
Với điều kiện thực tế trong các trường THCS hiện nay (Hình 1), chúng tôi tập trung thiết kế tiến trình dạy học theo phương án thứ 2 (Tiết 1. Khởi động dự án tưới thông minh; Tiết 2. Khám phá công nghệ IoT trong nông nghiệp; Tiết 3. Kĩ sư hành động – Chế tạo hệ thống tưới tự động).

4.2.2. Hoạt động của học sinh theo quy trình dạy học 6E

Giai đoạn	Hoạt động học sinh	Tiết
Kết nối, tạo hứng thú [Engage]	1. HS nhấn mạnh vai trò quan trọng của nước đối với cây. 2. HS đề xuất biện pháp để cung cấp đủ nước cho cây khi vắng nhà	Tiết 1
Tìm tòi, khám phá [Explore]	3. HS tìm hiểu nguyên lí hoạt động của cảm biến độ ẩm, động cơ máy bơm, bộ vi điều khiển ARM được sử dụng để tích hợp dữ liệu từ cảm biến độ ẩm của đất và trạm đo thời tiết không dây. 4. HS đề xuất phương án thí nghiệm xác định hiệu điện thế đầu ra của cảm biến độ ẩm ứng với độ ẩm của đất. 5. HS tìm hiểu cách sử dụng các linh kiện.	Tiết 1 + Tiết 2
Giải thích [Explain]	6. HS giải thích nguyên lí hoạt động cơ bản của hệ thống. 7. HS trình bày rõ vai trò và nhiệm vụ của các bộ phận chính của hệ thống cấp nước tự động cơ bản.	Tiết 2
Thực hành kĩ thuật [Engineer]	8. HS xác định các linh kiện điện tử khác nhau và cách lắp đặt đúng vào vị trí trên bảng mạch đồng. 9. HS sử dụng các dụng cụ để lắp ráp giữa các linh kiện. 10. HS vận hành hệ thống cấp nước tự động và nhận xét hiệu quả của sản phẩm.	Tiết 3
Mở rộng [Enrich]	11. HS suy nghĩ phương án đối với hệ thống nhiều cây hơn. 12. HS đề xuất cải tiến đối với sản phẩm đã thực hiện.	Tiết 3
Đánh giá [Evaluate]	13. HS trình bày sản phẩm và trao đổi thảo luận về sản phẩm của bạn bè. 14. HS trao đổi về quá trình làm việc của bản thân, bạn bè.	Tiết 2 + Tiết 3

4.2.3. Tiến trình dạy học

Hoạt đông	Tiến trình - Nội dung
Tiết 1. Khởi động dự án tưới thông minh	
Hoạt động 1. Khởi động [Engage] 10 phút	Trong hoạt động khởi động, mỗi nhóm học sinh giới thiệu loại cây mà nhóm chọn, nêu tên, đặc điểm, độ ẩm đất thích hợp và công dụng. Qua phần trình bày và trao đổi, học sinh nhận ra vai trò quan trọng của nước đối với sự phát triển của cây. Giáo viên gợi mở tình huống: "Nếu ta vắng nhà, làm sao cây vẫn được tưới nước đúng cách?", từ đó dẫn dắt vào chủ đề học tập "Thiết kế hệ thống tưới cây tự động ứng dụng IoT".
Hoạt động 2. Xác định nhiệm vụ [Engage] 5 phút	Vấn đề cần giải quyết: Làm thế nào để cây trồng vẫn được tưới đủ nước, đồng thời tiết kiệm nước khi chúng ta vắng nhà trong thời gian dài? HS thảo luận theo cặp đôi bước đầu đề xuất phương án. HS xác định nhiệm vụ: Tìm hiểu nguyên lí hoạt động của hệ thống tưới cây tự động (Các nhóm quan sát mô hình minh họa, nhận diện các bộ phận chính như cảm biến độ ẩm, động cơ bơm nước và bộ vi điều khiển ARM. Giáo viên hướng dẫn học sinh cách các thiết bị này kết nối và truyền dữ liệu, đồng thời giải thích vai trò của từng linh kiện trong quy trình điều khiển tưới tự động. Qua đó, học sinh hiểu được cách công nghệ IoT giúp thu thập và xử lí thông tin để vận hành hệ thống thông minh trong thực tế).
Hoạt động 3. [Explore, Explain]	Học sinh tìm hiểu nguyên lí hoạt động của hệ thống tưới cây thông minh (Hình 2), bao gồm cảm biến độ ẩm đất, bộ vi điều khiển (như ARM hoặc Arduino), và máy

(7 phút)	bơm nước. Các nhóm quan sát video mô phỏng hoặc mô hình mẫu, thảo luận về cách cảm biến thu thập dữ liệu và điều khiển máy bơm khi độ ẩm giảm. Sau đó, giáo viên hướng dẫn học sinh giải thích mối liên hệ giữa dữ liệu cảm biến, lập trình điều khiển và hoạt động thực tế của hệ thống (Hình 3), qua đó giúp học sinh hiểu cách công nghệ IoT được ứng dụng để tự động hoá việc tưới tiêu trong đời sống.  *Hình 2.* Nguyên lí hoạt động  *Hình 3.* Sơ đồ kết nối
Hoạt động 4. Tìm hiểu về cảm biến độ ẩm [Explore] 18 phút	Học sinh quan sát mẫu cảm biến độ ẩm đất, tìm hiểu cấu tạo và nguyên lí hoạt động thông qua hướng dẫn của giáo viên hoặc tài liệu minh họa. Các nhóm tiến hành đo độ ẩm của ba loại đất khác nhau (đất khô, ẩm, ướt) và ghi lại kết quả hiển thị trên bộ vi điều khiển. Học sinh thảo luận, so sánh số liệu thu được để rút ra mối quan hệ giữa độ ẩm và tín hiệu cảm biến, qua đó hiểu được cách thiết bị hỗ trợ việc xác định thời điểm cần tưới nước cho cây trồng.
Tiết 2. Khám phá công nghệ IoT trong nông nghiệp	
Hoạt động 1. Tìm hiểu hiển thị độ ẩm, cảnh báo khi thiếu nước [Explore] (20 phút)	Học sinh quan sát và thực hành đo độ ẩm đất bằng cảm biến, hiển thị giá trị lên OhStem App. Các em lập trình khối lệnh để hiển thị "mặt vui" khi đất đủ ẩm và "mặt buồn" khi đất khô, qua đó hiểu được nguyên lí hoạt động của cảm biến và khối lệnh điều kiện trong lập trình.
Hoạt động 2. Tìm hiểu bật/tắt máy bơm [Explore] (5 phút)	Giáo viên giới thiệu nguyên tắc vận hành của máy bơm nước và mối liên hệ giữa tín hiệu điều khiển và hoạt động tưới cây.
Hoạt động 3. Tìm hiểu tưới nước tự động [Explore] (20 phút)	Học sinh sử dụng cảm biến độ ẩm, cảm biến nhiệt độ – ánh sáng và máy bơm để lập trình hệ thống tưới nước tự động. Khi đất khô, máy bơm tự động bật trong 3 giây, sau đó tắt; đồng thời các cảm biến hiển thị thông tin về nhiệt độ, độ ẩm và ánh sáng lên màn hình. Học sinh thảo luận vai trò của các cảm biến trong việc giúp cây phát triển tối ưu, qua đó hiểu cách công nghệ IoT hỗ trợ tiết kiệm nước và nâng cao hiệu quả chăm sóc cây trồng.
Tiết 3. Kĩ sư hành động – Chế tạo hệ thống tưới tự động	
Hoạt động 1. Kĩ sư lắp ráp [Engineer] (30 phút)	Học sinh chuẩn bị đầy đủ dụng cụ và linh kiện, sau đó tiến hành lắp ráp hệ thống tưới cây thông minh dựa trên cảm biến độ ẩm đất và dữ liệu thời tiết. Dưới sự hướng dẫn của giáo viên, các nhóm kết nối cảm biến, bộ điều khiển và hệ thống bơm nước theo sơ đồ mạch đã thiết kế. Trong quá trình thực hiện, học sinh rèn luyện kĩ năng thao tác kĩ thuật, tư duy logic và làm việc nhóm để đảm bảo mô hình hoạt động ổn định.
Hoạt động 2. Vận hành và đánh giá [Engineer] [Evaluate] (15 phút)	Học sinh cắm cảm biến vào đất thật và chạy thử hệ thống trên môi trường đất khô để quan sát quá trình tưới tự động. Các nhóm tiến hành điều chỉnh và hoàn thiện mô hình, lắp đặt vào chậu cây của mình sao cho gọn gàng, thẩm mỹ và hiệu quả. Cuối cùng, học sinh tự đánh giá sản phẩm và quá trình học tập, thảo luận về những điểm mạnh, hạn chế và đề xuất cải tiến nhằm nâng cao tính ứng dụng thực tiễn của mô hình tưới cây thông minh.

5. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM SƯ PHẠM

Trong năm học 2024-2025, chúng tôi đã tiến hành thực nghiệm sư phạm với chủ đề *"Ứng dụng công nghệ IoT trong mô hình tưới tự động"* trên 92 học sinh khối 8 (lớp 8A1 và 8A2) của Trường Trung học cơ sở Võ Văn Tần, Thành phố Hồ Chí Minh. Chủ đề *"Ứng dụng công nghệ IoT trong mô hình tưới tự động"* được lựa chọn vì có mức độ phù hợp cao với đặc điểm nhận thức và hứng thú của học sinh trung học cơ sở, đồng thời đáp ứng mục tiêu phát triển năng lực STEM theo định hướng của Chương trình Giáo dục phổ thông 2018. Chủ đề này gắn liền với các tình huống thực tiễn quen thuộc trong đời sống, có tính ứng dụng rõ rệt, và tạo điều kiện để học sinh vận dụng kiến thức khoa học – công nghệ – kĩ thuật – toán học một cách tích hợp và sáng tạo. Mục tiêu của thực nghiệm nhằm kiểm chứng hiệu quả của việc vận dụng quy trình dạy học STEM theo mô hình 6E (Engage – Explore – Explain – Engineer – Enrich – Evaluate) trong việc phát triển năng lực giải quyết vấn đề và sáng tạo của học sinh thông qua hoạt động thiết kế, chế tạo và vận hành hệ thống tưới cây thông minh ứng dụng công nghệ IoT. Thông qua chủ đề này, học sinh được trải nghiệm toàn bộ quá trình của một dự án khoa học – kĩ thuật thực tiễn, từ việc xác định vấn đề, khám phá nguyên lí cảm biến, thiết kế và lắp ráp mô hình, đến vận hành và đánh giá hiệu quả hệ thống tưới tự động. Kết quả thực nghiệm là cơ sở quan trọng để đánh giá tính khả thi, hiệu quả và tác động của mô hình dạy học 6E trong việc gắn kết lí thuyết khoa học với ứng dụng công nghệ hiện đại, hướng tới mục tiêu phát triển năng lực toàn diện cho học sinh trung học cơ sở trong bối cảnh chuyển đổi số giáo dục hiện nay.

Bảng 3. Bảng đánh giá sự tiến bộ năng lực giải quyết vấn đề của lớp thực nghiệm trước tác động và sau tác động

Tiêu chí	**Lớp thực nghiệm sau tác động**					**Lớp thực nghiệm trước tác động**				
	Số học sinh đạt điểm				**Điểm trung bình tiêu chí**	**Số học sinh đạt điểm**				**Điểm trung bình tiêu chí**
	1	**2**	**3**	**4**		**1**	**2**	**3**	**4**	
1	4	8	30	50	3,37	25	22	28	17	2,4
2	3	9	35	45	3,33	22	24	30	16	2,43
3	5	10	36	41	3,23	20	21	29	22	2,58
4	6	12	34	40	3,17	18	25	30	19	2,54
5	7	15	33	37	3,09	24	18	28	22	2,52
6	5	11	38	38	3,18	19	27	31	15	2,46
7	2	6	30	54	3,48	28	30	22	12	2,20
8	9	14	38	31	2,99	26	23	29	14	2,34
9	6	18	34	34	3,04	23	32	27	10	2,26
10	4	13	37	48	3,18	30	25	25	12	2,21
Điểm trung bình năng lực giải quyết vấn đề của các lớp thực nghiệm sau tác động.					3,21	Điểm trung bình năng lực giải quyết vấn đề của các lớp thực nghiệm trước tác động.				2,39
Chênh lệch điểm trung bình = 0,82										
Độ lệch chuẩn của lớp thực nghiệm sau tác động					0,85	Độ lệch chuẩn của lớp thực nghiệm trước tác động				1,05
Phép kiểm chứng t-test độc lập $p = 2{,}4\times10^{-5}$										
Mức độ ảnh hưởng ES = 0,86										

Phân tích mức độ phát triển của năng lực giải quyết vấn đề và sáng tạo dựa theo kết quả Bảng 3. Từ kết quả xử lí số liệu ở 10 tiêu chí năng lực giải quyết vấn đề và sáng tạo của học sinh sau khi thực hiện chủ đề *"Ứng dụng công nghệ IoT trong mô hình tưới tự động"*, cho thấy giá trị $p \approx 2{,}4\times10^{-5} < 0{,}05$, và mức độ ảnh hưởng (Effect Size – ES) = 0,86. Theo thang đo của Cohen, đây là mức ảnh hưởng lớn, chứng tỏ phương pháp dạy học STEM theo quy trình 6E đã tạo ra tác động đáng kể đối với sự phát triển năng lực giải quyết vấn đề của học sinh.

Điểm trung bình chung của các tiêu chí ở lớp thực nghiệm trước tác động đạt 2,39, trong khi sau tác động đạt 3,21, với chênh lệch trung bình là 0,82 điểm. Kết quả này phản ánh sự tiến bộ rõ rệt trong khả năng nhận diện, phân tích, đề xuất giải pháp, và vận dụng kiến thức liên môn để giải quyết vấn đề thực tiễn của học sinh.

Phân tích chi tiết cho thấy các tiêu chí có mức cải thiện cao nhất thuộc nhóm thực hiện giải pháp hiệu quả (TC7) và nhận diện vấn đề thực tiễn (TC1). Điều này cho thấy sau quá trình học, học sinh không chỉ hiểu được bản chất của vấn đề mà còn biết áp dụng công nghệ IoT để tự thiết kế, lắp ráp và vận hành hệ thống tưới thông minh, thể hiện tư duy thực hành và sáng tạo cao hơn so với giai đoạn đầu.

Từ những kết quả này, có thể khẳng định rằng việc vận dụng dạy học STEM theo quy trình 6E trong chủ đề IoT không chỉ nâng cao khả năng tư duy kĩ thuật và sáng tạo mà còn góp phần hình thành năng lực giải quyết vấn đề một cách thực chất. Với mức ảnh hưởng lớn và độ tin cậy thống kê cao, nghiên cứu này hoàn toàn có thể được nhân rộng trong các trường trung học cơ sở nhằm phát triển năng lực cốt lõi cho học sinh.

6. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu và thực nghiệm sư phạm với chủ đề *"Ứng dụng công nghệ IoT trong mô hình tưới tự động"* đã khẳng định tính khả thi và hiệu quả của việc vận dụng dạy học STEM theo quy trình 6E (Engage – Explore – Explain – Engineer – Enrich – Evaluate) trong việc phát triển năng lực giải quyết vấn đề và sáng tạo cho học sinh trung học cơ sở.

Dữ liệu thu được từ quá trình thực nghiệm cho thấy điểm trung bình năng lực giải quyết vấn đề của học sinh sau tác động cao hơn đáng kể so với trước tác động (chênh lệch 0,82 điểm). Giá trị $p < 0,05$ chứng minh sự khác biệt này có ý nghĩa thống kê, trong khi mức độ ảnh hưởng ES = 0,86 thể hiện tác động mạnh của mô hình dạy học đến sự tiến bộ của học sinh. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu quốc tế [19] và trong nước [11] [20] về hiệu quả của dạy học STEM trong phát triển năng lực cốt lõi của người học.

Qua các hoạt động trải nghiệm, học sinh đã thể hiện rõ khả năng phát hiện vấn đề thực tiễn, lập kế hoạch nghiên cứu, tích hợp kiến thức liên môn (Vật lí, Tin học, Công nghệ và Hoá học) để thiết kế và vận hành mô hình tưới tự động thông minh. Sản phẩm học tập không chỉ mang tính kĩ thuật mà còn phản ánh tư duy khoa học, sáng tạo và ý thức ứng dụng công nghệ vào đời sống.

Từ kết quả nghiên cứu, có thể khẳng định rằng việc tích hợp công nghệ IoT trong dạy học STEM theo quy trình 6E là hướng đi phù hợp với định hướng đổi mới giáo dục phổ thông hiện nay. Mô hình này không chỉ giúp phát triển năng lực giải quyết vấn đề và sáng tạo, mà còn góp phần bồi dưỡng phẩm chất học tập chủ động, tinh thần hợp tác, và năng lực thích ứng công nghệ, những yếu tố cốt lõi của người học trong thời kỳ chuyển đổi số và đổi mới chương trình giáo dục phổ thông.

Tuy nhiên, nghiên cứu vẫn tồn tại một số hạn chế, bao gồm quy mô mẫu nhỏ, thời gian thực nghiệm ngắn và phạm vi triển khai hạn chế. Do đó, các nghiên cứu tiếp theo cần mở rộng trên nhiều đối tượng học sinh và cấp học khác nhau, đồng thời kéo dài thời gian can thiệp để đánh giá hiệu quả bền vững của mô hình. Ngoài ra, việc phát triển và chuẩn hoá bộ công cụ đánh giá năng lực GQVĐ&ST cũng là hướng nghiên cứu tiềm năng nhằm tăng độ tin cậy và giá trị ứng dụng của kết quả. Trên cơ sở kết quả thu được, nhóm nghiên cứu đề xuất:

Nhân rộng mô hình dạy học 6E trong các trường THCS, đặc biệt ở các môn Khoa học Tự nhiên, Công nghệ và Tin học, thông qua các chủ đề tích hợp có yếu tố công nghệ và sáng tạo; Tổ chức tập huấn giáo viên về phương pháp dạy học STEM và kĩ năng thiết kế hoạt động học theo quy trình 6E, giúp giáo viên tự tin triển khai trong điều kiện cơ sở vật chất khác nhau; Xây dựng ngân hàng chủ đề STEM có yếu tố IoT, phù hợp với điều kiện vùng miền, khuyến khích học sinh giải quyết vấn đề thực tiễn gắn với đời sống địa phương; Thiết lập cơ chế phối hợp giữa nhà trường – đại học – doanh nghiệp công nghệ nhằm hỗ trợ thiết bị, cảm biến và nền tảng kĩ thuật, qua đó tăng tính khả thi và sức lan tỏa của mô hình.

Những định hướng này không chỉ giúp mở rộng phạm vi ứng dụng của mô hình 6E, mà còn góp phần thúc đẩy giáo dục STEM gắn với đổi mới chương trình phổ thông 2018 [21], hướng tới mục tiêu hình thành thế hệ học sinh có năng lực tư duy sáng tạo, thích ứng công nghệ và chủ động hội nhập toàn cầu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yildiz, S. G., & Ozdemir, A, S, (2015). A content Analysis Study About Stem Education, The Turkish Online Journal of Educational Technology, 9, 14-21.

2. Yildirim, B., & Topalcengiz, E. S, (2018). Stem Pedagogical Content Knowledge Scale (STEMPCK): A Validity and Reliability Study, Journal of STEM Teacher Education, 2(53), 1-20, https://doi.org/10.30707/jste53.2yildirim.
3. Stephanie, M. S - Erin, E. P-B, (2019). Developing student 21st Century skills in selected exemplary inclusive STEM high schools, International Journal of STEM education, 6(39), https://doi.org/10.1186/s40594-019-0192-1.
4. Reynders, G., Lantz, J., Ruder, S.M. Ruder, Courtney, L. S., & Renée, S. C, (2020). Rubrics to assess critical thinking and information processing in undergraduate STEM courses, International of STEM Education, 7(9), https://doi.org/10.1186/s40594-020-00208-5.
5. Hallström, J - Schönborn, K. J, (2019). Models and modelling for authentic STEM education: reinforcing the argument, International of STEM Education, 6(22), https://doi.org/10.1186/s40594-019-0178-z.
6. Kurup, P. M., Li, X., Powell, G., & Brown, M., (2019). Building future primary teachers' capacity in STEM: Based on a platform of beliefs, understandings and intentions, International Journal of STEM Education, 6(1), 10, https://doi.org/10.1186/s40594-019-0164-5.
7. Terzieva, Valentina, Malinka Ivanova, Edita Djambazova and Svetozar Ilchev, (2025). The Role of Internet of Things and Security Aspects in STEM Education, https://doi.org/10.3390/info16070533.
8. Benita, Francisco, Darshan Virupaksha, Erik Wilhelm & Bige Tunçer. Smart Learning Environments, A smart learning ecosystem design for delivering Data-driven Thinking in STEM education, https://doi.org/10.1186/s40561-021-00153-y.
9. Nguyễn Thị Thu Hằng (2021). Thiết kế và tổ chức hoạt động học trải nghiệm trong dạy học chủ đề "Sinh trưởng và phát triển ở động vật" (Sinh học 11) theo định hướng giáo dục STEM. Tạp chí Giáo dục, 488, 24-30.
10. Phạm Hữu Tài, Trần Văn Phong, Nguyễn Minh Hiếu (2022). Vận dụng giáo dục STEM trong dạy học môn Công nghệ ở THCS nhằm phát triển năng lực khoa học – kỹ thuật cho học sinh. Tạp chí Giáo dục, số đặc biệt tháng 8, kì 1, tr. 123–127.
11. Cao Cự Giác, Nguyễn Thị Hằng (2023). Vận dụng phương pháp giải quyết vấn đề trong dạy học khoa học tự nhiên: Thiết kế và thực hiện chủ đề STEM mô phỏng túi khí. Tạp chí Khoa học Giáo dục Việt Nam, Số 02, Tập 19, 35-41.
12. Giac, C. C., Hang, N. T., & Giang, C. T. (2025). STEM education in natural science teaching to secondary school students: Case study of making a pH measuring pen in soil application of IoT technology. Journal of Chemical Education, 102(4), 1518-1528. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.4c01369.
13. Luigi Atzori, Antonio Iera & Giacomo Morabito (2010). "The Internet of Things: A Survey", Computer Networks, 54, 2787–2805. https://doi.org/10.1016/j.comnet.2010.05.010.
14. Bybee, R. W. (2013). The Case for STEM Education: Challenges and Opportunities. Arlington, VA: National Science Teachers Association (NSTA) Press.
15. Li, P., Froyd, J. E., Wang, J., & He, Y. (2020). Reviewing assessment of student learning in interdisciplinary STEM education. International Journal of STEM Education, 7(1), 1-22. https://doi.org/10.1186/s40594-020-00225-4.
16. Hue, P. T. K. and Hoa, N. T. T., (2024). Design some STEM topics integrating AI & IoT technology in teaching informatics and technology grade 10, Saudi Journal of Engineering and Technology, 9(3), 135-141. https://doi.org/10.36348/sjet.2024.v09i03.003.
17. Bybee, R. W., Taylor, J. A., Gardner, A., Van Scotter, P., Powell, J. C., Westbrook, A., & Landes, N. (2006). The BSCS 5E instructional model: Origins and effectiveness. Colorado Springs, Co: BSCS, 5, 88-98.
18. Chung, C.-C., Lin, C.-L., & Lou, S.-J. (2018). Analysis of the learning effectiveness of the STEAM-6E special course-A case study about the creative design of IoT assistant devices for the elderly. Sustainability, 10(9), 3040.
19. Burke, B. N., D.T.E. (2014). The iteea 6E learning byDeSIGN(TM) model maximizing informed design and inquiry in the integrative stem classroom. Technology and Engineering Teacher, 73(6), 14-19.
20. Nguyễn Văn Biên, Nguyễn Thị Vân Anh, Đặng Văn Sơn, Nguyễn Thị Tố Khuyên (2020). Xây dựng

công cụ đánh giá năng lực sáng tạo - thiết kế kỹ thuật trong giáo dục STEM. Tạp chí Khoa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 65(1), 151-162.

21. Bộ Giáo dục và Đào tạo (2018). Chương trình giáo dục môn Khoa học Tự nhiên, Hà Nội.

STEM Education in the IoT era: Applying the 6E Instructional Model to a Lesson on Automatic Plant Watering Systems

Abstract. In the current context of educational innovation, STEM education is regarded as a modern instructional orientation that fosters students' comprehensive competence development. Implementing STEM teaching enables learners to approach scientific and technological knowledge in an integrated manner while enhancing creativity and problem-solving skills. A STEM topic gains true pedagogical value when it is connected to local contexts and real-life applications. With the rapid advancement of robotics and Internet of Things (IoT) technologies, designing learning topics related to automation and intelligent control has become a promising direction in STEM education at the secondary level. This paper presents the 6E instructional model applied in the STEM topic "Applying IoT Technology in an Automatic Plant Watering System". Initial research results suggest that employing the 6E instructional framework effectively fostered students' problem-solving abilities and creative thinking skills through experiential learning activities centered on designing, constructing, and operating an IoT-enabled smart irrigation system.

Keywords: STEM education, 6E model, IoT, automatic watering system, competency development.

DOI: 10.15625/vap.2025.0133

Triển khai phần mềm SaRLAB và đánh giá theo mô hình TAM mở rộng trong chuyển đổi số quản lý phòng thí nghiệm hoá học

Đào Hùng Cường[1], Ngô Gia Nguyên[2], Lương Nguyễn Khôi Nguyên[2], Trần Nguyên Khang[3], Đinh Quang Cảnh[4,*]

[1]Hội Hoá học Việt Nam;

[2]Trường Dược, Đại học Y Dược Thành phố Hồ Chí Minh

[3]Trường Y, Đại học Y Dược Thành phố Hồ Chí Minh

[4]Đại học Y Dược Thành phố Hồ Chí Minh

[*]Email*: dinhquangcanh@ump.edu.vn*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong bối cảnh chuyển đổi số giáo dục đại học đang diễn ra mạnh mẽ tại Việt Nam, việc ứng dụng công nghệ thông tin vào quản lý và giảng dạy các học phần thực hành trở thành yêu cầu cấp thiết [1]. Các phòng thí nghiệm Hóa học, nơi gắn liền với hoạt động thực hành, pha chế, quản lý hóa chất và thiết bị, thường gặp khó khăn trong việc số hóa quy trình vận hành do đặc thù phức tạp, khối lượng dữ liệu lớn và yêu cầu tuân thủ nghiêm ngặt về an toàn hóa chất. Thực tế tại nhiều cơ sở đào tạo cho thấy công tác quản lý phòng thí nghiệm vẫn chủ yếu thực hiện thủ công, dẫn đến hạn chế về truy xuất, giám sát và hiệu quả quản lý [2]. Nhằm khắc phục những tồn tại trên, nhóm tác giả đã phát triển phần mềm SaRLAB, một hệ thống quản lý phòng thí nghiệm được thiết kế để số hóa toàn bộ quy trình vận hành, quản lý hóa chất, thiết bị và người dùng trong các học phần thực hành Hóa học. SaRLAB hướng tới việc tích hợp các tiêu chuẩn quốc tế như GHS, MSDS, và ISO/IEC 17025, góp phần xây dựng nền tảng quản lý dữ liệu thống nhất, linh hoạt và đa môn học. Đóng vai trò như một hệ sinh thái trong lĩnh vực thí nghiệm, cho phép chia sẻ cơ sở dữ liệu, lịch thực hành, thiết bị và báo cáo giữa nhiều khoa và nhiều đơn vị khác nhau. SaRLAB tích hợp các chức năng quản lý hóa chất, thiết bị, lịch thực hành, báo cáo kết quả và quyền truy cập, giúp tối ưu hóa nguồn lực, tăng tính minh bạch, đảm bảo an toàn, và nâng cao trải nghiệm người dùng [3]. Mặc dù nhiều nghiên cứu trước áp dụng mô hình TAM (Technology Acceptance Model) và TAM mở rộng để đánh giá sự chấp nhận công nghệ trong giáo dục [4-5], nhưng hiện nay còn thiếu nghiên cứu đánh giá quản lý về thực nghiệm, thí nghiệm và thực hành Hóa học, đặc biệt với hệ thống nội sinh như SaRLAB. Do đó nghiên cứu triển khai, đánh giá mức độ chấp nhận ứng dụng SaRLAB, cung cấp bằng chứng thực tiễn cho quá trình chuyển đổi số trong quản lý phòng thí nghiệm Hóa học ở bậc đại học, định hướng phát triển, mở rộng SaRLAB thành mô hình quản lý chung, mô hình ONELAB. Mô hình này liên kết đa cơ sở, cho phép chia sẻ dữ liệu, truy vết nguồn gốc hóa chất và chuẩn hóa quy trình vận hành giữa các trường đại học, viện và các trung tâm nghiên cứu.

Nhóm tác giả đã tiến hành triển khai phần mềm SaRLAB tại một số cơ sở đào tạo và tiến hành khảo sát người dùng nhằm đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến ý định sử dụng phần mềm SaRLAB. Từ đó đặt ra câu hỏi nghiên cứu trọng tâm ***"Những yếu tố nào ảnh hưởng đến ý định sử dụng phần mềm SaRLAB trong bối cảnh chuyển đổi số và phát triển hệ thống ONELAB?"***

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Vật liệu

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu bao gồm giảng viên, kỹ thuật viên và cán bộ quản lý phòng thí nghiệm (sau đây gọi tắt là người dùng) tại một số cơ sở giáo dục đại học, viện nghiên cứu có giảng dạy học phần thực hành Hóa học, nơi đang triển khai hoặc thử nghiệm phần mềm SaRLAB.

2.1.2. Mẫu nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu: 50 người dùng (26 nam, 24 nữ, có độ tuổi từ 30 đến 60 và tiếp cận SaRLAB trên 6 tháng, đáp ứng tiêu chuẩn phân tích nhân tố (Hair et al., 2021) [6] với tỷ lệ $n \geq 5$ lần số biến (35 biến). Cỡ mẫu nhỏ, nhưng phù hợp cho giai đoạn đánh giá hiệu quả ban đầu và tính khả thi của SaRLAB. Mẫu được chọn thuận tiện, đảm bảo sự đa dạng về vai trò, được khảo sát trực tiếp bằng bảng hỏi trong giai đoạn từ tháng 4/2024 đến nay.

Các biến quan sát được kế thừa và hiệu chỉnh từ mô hình TAM và các nghiên cứu mở rộng, bảo đảm tính phù hợp với ngữ cảnh sử dụng phần mềm SaRLAB. Mỗi biến tiềm ẩn gồm 5 chỉ báo, được đo bằng thang Likert 5 mức độ (Mức 1: Hoàn toàn không đồng ý đến mức 5: Hoàn toàn đồng ý).

Trước khi phân tích, một chỉ báo nghịch (trong nhóm PEOU) được thay thế bằng câu tương đương "Tôi có thể học được cách sử dụng SaRLAB nhanh chóng" để bảo đảm tính đồng hướng và nâng cao độ tin cậy thang đo.

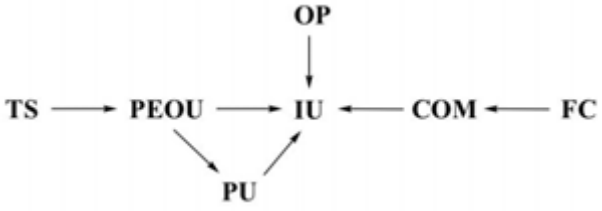
Đạo đức nghiên cứu: Người tham gia được thông báo rõ về mục tiêu nghiên cứu, đảm bảo tính ẩn danh và đồng thuận tự nguyện. Dữ liệu chỉ phục vụ mục đích nghiên cứu và được lưu trữ an toàn.

2.2. Phương pháp

2.2.1. Mô hình và thiết kế nghiên cứu

Nghiên cứu này được thực hiện theo phương pháp hỗn hợp (mixed-method), kết hợp giữa triển khai thực tế phần mềm SaRLAB và đánh giá mức độ chấp nhận công nghệ của người dùng thông qua mô hình Technology Acceptance Model (TAM) mở rộng (Davis, 1989; Venkatesh & Bala, 2008) [4,5]. Mô hình nghiên cứu gồm bảy biến, trong đó có bốn biến cốt lõi của mô hình TAM: Nhận thức dễ sử dụng (PEOU), Nhận thức hữu ích (PU), Hiệu quả vận hành (OP), Ý định sử dụng (IU) và ba biến mở rộng: Hỗ trợ kỹ thuật (TS), Hài hòa hệ thống (COM), Điều kiện hỗ trợ (FC). Mục tiêu nghiên cứu là kiểm định mức độ ảnh hưởng của các yếu tố này đến ý định sử dụng phần mềm SaRLAB trong bối cảnh chuyển đổi số quản lý phòng thí nghiệm Hóa học. Trên cơ sở đó, nhóm nghiên cứu đề xuất mô hình nghiên cứu và các giả thuyết cụ thể theo (bảng 1).

Bảng 1. Các giả thuyết và mô hình nghiên cứu TAM mở rộng cho SaRLAB

Giả thuyết	Ảnh hưởng tích cực (→)	Mô hình TAM MỞ RỘNG
H1	(TS) → (PEOU)	
H2	(PEOU) → (PU)	
H3	(PU) → (IU)	
H4	(PEOU) → (IU)	
H5	(FC) → (COM)	
H6	(COM) → (IU)	
H7	(OP) → (IU)	

2.2.2. Phân tích dữ liệu

Dữ liệu được thống kê, kiểm định độ tin cậy thang đo bằng hệ số Cronbach's Alpha, phân tích nhân tố khám phá (EFA) và phân tích mô hình cấu trúc tuyến tính (SEM). Quy trình phân tích được xử lý bằng SPSS 26.0. Các kiểm định sử dụng mức ý nghĩa thống kê $p < 0.05$, đảm bảo độ tin cậy cho các kết luận.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả triển khai phần mềm SaRLAB

STT	Tên hoá chất	Nguồn gốc	Quy cách	Số lượng	Đơn vị	Hạn sử dụng	NFPA	Chi tiết
1	H_2SO_4	Đức	Chai thủy tinh	6	Lit	24/11/2025		
2	NaOH	Trung Quốc	Chai nhựa	0	Gram	24/10/2025		
3	Na_2CO_3	Hàn Quốc	Chai nhựa	0	Gram	24/01/2026		
4	$H_2C_2O_4$	Anh	Chai nhựa	0	Gram	24/05/2026		
5	KCl	Đức	Chai	0	Gram	24/08/2		

Hình 2. Màn hình danh mục Hoá chất được quản lý trên SaRLAB

Thông qua đăng ký, đăng nhập ứng dụng tại trang *http://sarlabeducation.com* [10]. Các hoá chất, thiết bị, dụng cụ được người dùng cập nhật dữ liệu theo hướng dẫn, qua đó có được những kết quả quản lý ban đầu ấn tượng, nâng cao hiệu quả và tính minh bạch trong hoạt động phòng thí nghiệm. Khắc phục được hầu hết những khó khăn như sai sót trong nhập liệu, cần nhiều thời gian và khó giám sát tiến trình thực hành. Ngoài ra, log nhật ký cho phép theo dõi quá trình nhập xuất kho, giúp xuất dữ liệu nhanh, khi cần truy vết. Cụ thể:

a) Về hóa chất: SaRLAB cho phép nhập liệu chi tiết các thông tin về hóa chất, bao gồm tên, công thức, số lượng, hạn sử dụng, mức độ nguy hiểm và nguồn cung ứng. Hệ thống tự động cảnh báo khi hóa chất gần hết hạn hoặc lượng tồn kho, giúp bộ môn kịp thời dự trù bổ sung, giảm nguy cơ thiếu hụt và đảm bảo an toàn trong thực hành (Hình 2).

b) Quản lý thiết bị và dụng cụ: Phần mềm lưu trữ toàn bộ thông tin thiết bị và dụng cụ, theo dõi tình trạng hoạt động, lịch bảo trì định kỳ và lịch sử sử dụng. Nhờ đó, bộ môn có thể dễ dàng giám sát và lên kế hoạch bảo dưỡng, tránh tình trạng hư hỏng thiết bị ảnh hưởng đến việc thực hành của sinh viên.

c) Quản lý lịch thực hành: SaRLAB tích hợp module lập lịch thực hành, phân công giảng viên, kỹ thuật viên và sinh viên theo từng nhóm. Hệ thống cung cấp nhắc nhở tiến độ, báo cáo tình hình thực hành theo thời gian thực và lưu trữ kết quả thí nghiệm, giúp bộ môn quản lý khoa học, giảm sai sót do lịch trùng hoặc bỏ sót.

d) Truy vết dữ liệu: Truy vết và báo cáo dữ liệu: Tất cả hoạt động nhập, xuất, tồn kho và sử dụng được ghi nhận trong log nhật ký, giúp truy vết khi cần kiểm tra. Dữ liệu được xuất nhanh theo biểu mẫu chuẩn, hỗ trợ thống kê, lập báo cáo định kỳ, và truy cập trực tiếp.

Hình 3. Mã QR về triển khai phần mềm SaRLAB

Hệ thống SaRLAB giúp số hóa toàn bộ quy trình nhập, xuất và tồn kho, theo dõi tình trạng và lịch sử sử dụng, từ đó hạn chế thất thoát, nhầm lẫn và tăng cường tính minh bạch. Bên cạnh đó, việc quản lý dụng cụ và thiết bị được thực hiện khoa học, có hệ thống, hỗ trợ giảng viên và cán bộ dễ dàng lên kế hoạch sử dụng cũng như bảo trì. Điều này không chỉ nâng cao hiệu quả khai thác cơ sở vật chất mà còn góp phần đảm bảo an toàn, tiết kiệm nguồn lực và phục vụ tốt hơn cho hoạt động dạy, học và nghiên cứu khoa học. (Hướng dẫn sử dụng và một số module khác được thể hiện qua (Hình 3) (Mã QR).

SaRLAB đã giúp số hóa toàn bộ quy trình quản lý hóa chất, thiết bị và lịch thực hành, giảm tải công việc thủ công, tiết kiệm nguồn lực và đảm bảo an toàn, góp phần hình thành nền tảng cơ sở cho hệ thống ONELAB trong giai đoạn mở rộng.

3.2. Kết quả khảo sát thống kê

3.2.1. Kết quả kiểm định mô hình chấp nhận công nghệ

Dữ liệu khảo sát từ 50 người dùng SaRLAB được phân tích theo mô hình TAM mở rộng. Các bước xử lý bao gồm kiểm định độ tin cậy (Cronbach’s Alpha), phân tích nhân tố khám phá (EFA), và mô hình cấu trúc tuyến tính (SEM).

3.2.2. Độ tin cậy thang đo (Cronbach’s Alpha)

Tất cả bảy nhóm thang đo đạt Cronbach's Alpha từ 0.714 đến 0.84, vượt ngưỡng 0.7 theo Nunnally & Bernstein (1994) [7], chứng tỏ độ tin cậy nội tại tốt. Giá trị trung bình (Mean) của các biến dao động từ 3,8 – 4,2, độ lệch chuẩn < 0,5, phản ánh thái độ tích cực và thống nhất của người dùng (Bảng 1). Tất cả thang đo đạt độ tin cậy cao, đủ điều kiện phân tích EFA và SEM.

Bảng 1. Bảng tổng hợp kết quả Cronbach's Alpha

Nhóm biến	Biến quan sát	Cronbach's Alpha	Mean	SD	Đánh giá
TS – Hỗ trợ kỹ thuật	5	0,81	4,15	0,32	Rất tốt
PEOU – Nhận thức dễ sử dụng	5	0,714	4,08	0,36	Tốt
PU – Nhận thức hữu ích	5	0,78	4,11	0,35	Tốt
OP – Hiệu quả vận hành	5	0,80	4,20	0,28	Rất tốt
COM – Hài hòa hệ thống	5	0,75	4,02	0,37	Tốt
FC – Điều kiện hỗ trợ	5	0,82	4,16	0,31	Rất tốt
IU – Ý định sử dụng	5	0,84	4,25	0,29	Rất tốt

3.2.3. Phân tích nhân tố khám phá (EFA)

Bảy nhân tố được trích có Eigenvalue > 1, tổng phương sai giải thích = 70,4%, cho thấy cấu trúc nhân tố phù hợp với mô hình lý thuyết. Các hệ số tải nhân tố (Factor Loadings) đều > 0,5, không có biến chồng tải, thể hiện tính hội tụ và phân biệt tốt. KMO = 0,821 > 0,7, Bartlett's Test Sig. = 0,000 < 0,05 chứng tỏ dữ liệu phù hợp để phân tích nhân tố (Bảng 2).

Bảng 2. Kết quả phân tích nhân tố khám phá EFA

Tiêu chí	Giá trị kỳ vọng	Ý nghĩa
KMO	0,80 – 0,85	Dữ liệu phù hợp phân tích nhân tố
Bartlett's Test Sig.	0.000	Các biến có tương quan tuyến tính
Tổng phương sai giải thích	≈ 70%	7 nhân tố đủ đại diện
Hệ số tải nhân tố	> 0,5	Tốt
Biến chồng tải	Không có	Cấu trúc rõ ràng

3.2.4. Phân tích mô hình cấu trúc tuyến tính (SEM)

Bảng 3. Bảng kết quả phân tích mô hình cấu trúc tuyến tính SEM

Giả thuyết	Mối quan hệ	β chuẩn hóa	p-value	Kết luận
H1	PEOU → PU	0,61	0,001	Chấp nhận
H2	PEOU → IU	0,38	0,003	Chấp nhận
H3	PU → IU	0,52	0,001	Chấp nhận
H4	TS → PEOU	0,42	0,004	Chấp nhận
H5	FC → PU	0,35	0,008	Chấp nhận
H6	COM → IU	0,26	0,021	Chấp nhận
H7	OP → IU	0,28	0,012	Chấp nhận

Kết quả SEM cho thấy mô hình có độ phù hợp cao: $\chi^2/df = 1,98 \leq 3$; CFI = 0,948; TLI = 0,931; RMSEA = 0,058 < 0,08. Tất cả các giá trị đều nằm trong ngưỡng chấp nhận (Hair et al., 2021) [6] (Bảng 3). Các giả thuyết (H1–H7) được chấp nhận, trong đó nhận thức dễ sử dụng (PEOU) và nhận thức hữu ích (PU) ảnh hưởng mạnh nhất đến ý định sử dụng (IU). Các yếu tố hỗ trợ kỹ thuật và điều kiện hỗ trợ có tác động

gián tiếp tích cực thông qua PEOU và PU, khẳng định tính phù hợp của mô hình TAM trong bối cảnh sử dụng SaRLAB.

3.3. Thảo luận

Kết quả triển khai thực tế cho thấy phần mềm SaRLAB đã giúp số hóa toàn bộ quy trình quản lý hóa chất, thiết bị, dụng cụ và lịch thực hành, góp phần giảm sai sót nhập liệu, tăng tính minh bạch và hiệu quả vận hành. Người dùng đánh giá cao các tính năng tự động cảnh báo, truy vết nhật ký và xuất báo cáo nhanh, phản ánh rõ qua điểm trung bình cao của nhóm thang đo Hiệu quả vận hành (OP) và Hài hòa hệ thống (COM). Điều này chứng tỏ SaRLAB không chỉ đáp ứng yêu cầu kỹ thuật mà còn mang lại giá trị thực tế trong tổ chức và quản lý phòng thí nghiệm Hóa học.

Phân tích mô hình TAM mở rộng cho thấy rằng nhận thức dễ sử dụng (PEOU) và nhận thức hữu ích (PU) là hai yếu tố có ảnh hưởng mạnh nhất đến ý định sử dụng (IU) phần mềm SaRLAB, phù hợp với mô hình TAM gốc của Davis (1989). Các yếu tố hỗ trợ kỹ thuật (TS) và điều kiện hỗ trợ (FC) đóng vai trò gián tiếp, nâng cao cảm nhận dễ sử dụng và hữu ích, qua đó thúc đẩy ý định chấp nhận công nghệ. Hiệu quả vận hành (OP) và hài hòa hệ thống (COM) có ảnh hưởng trực tiếp đến IU, phản ánh người dùng đánh giá cao tính ổn định, tương thích và hiệu năng của hệ thống. So sánh với các nghiên cứu trước, kết quả nghiên cứu SaRLAB cho thấy điểm trung bình các thang đo đều ở mức cao (Mean > 4,0), tương đồng với các nghiên cứu sử dụng mô hình TAM trong lĩnh vực giáo dục và hệ thống quản lý học tập [4, 5, 8]. Do khác biệt về bối cảnh, mẫu khảo sát và công cụ đo lường, chưa thể chứng minh sự khác biệt có ý nghĩa thống kê, tuy nhiên xu hướng kết quả cao phản ánh mức độ chấp nhận tích cực của người dùng SaRLAB trong giai đoạn triển khai thực tế, tạo nền tảng cho việc triển khai và đánh giá đa cơ sở trong nghiên cứu tiếp theo.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tiến hành triển khai và đánh giá mức độ chấp nhận công nghệ phần mềm SaRLAB, một hệ thống quản lý phòng thí nghiệm Hóa học phục vụ chuyển đổi số trong giáo dục đại học. Kết quả triển khai thực tế cho thấy SaRLAB giúp số hóa toàn bộ quy trình quản lý hóa chất, thiết bị, lịch thực hành và truy vết dữ liệu, góp phần nâng cao hiệu quả quản lý, giảm sai sót và tăng tính minh bạch trong hoạt động phòng thí nghiệm. Phân tích mô hình TAM mở rộng trên mẫu khảo sát 50 người dùng cho thấy mô hình đạt độ phù hợp tốt (CFI = 0,948; RMSEA = 0,058) và toàn bộ 7 giả thuyết H1–H7 được chấp nhận. Trong đó, hai yếu tố Nhận thức dễ sử dụng (PEOU) và Nhận thức hữu ích (PU) có ảnh hưởng mạnh nhất đến Ý định sử dụng (IU); các yếu tố Hỗ trợ kỹ thuật (TS) và Điều kiện hỗ trợ (FC) tác động gián tiếp thông qua nhận thức của người dùng, trong khi Hiệu quả vận hành (OP) và Hài hòa hệ thống (COM) ảnh hưởng trực tiếp đến ý định sử dụng. Điều này cho thấy tính khả thi, thân thiện và phù hợp của SaRLAB đối với người dùng trong bối cảnh chuyển đổi số giáo dục.

Nghiên cứu góp phần bổ sung bằng chứng thực nghiệm cho việc áp dụng mô hình TAM mở rộng trong đánh giá chấp nhận công nghệ tại Việt Nam, đặc biệt trong lĩnh vực quản lý phòng thí nghiệm Hóa học, vốn còn ít được nghiên cứu. Đồng thời, kết quả thực tiễn từ SaRLAB là nền tảng quan trọng để phát triển hệ thống ONELAB, hướng đến mô hình phòng thí nghiệm số liên kết đa cơ sở, tích hợp quản lý tiêu chí an toàn theo chuẩn quốc tế (GHS, SDS, ISO/IEC 17025) [9].

SaRLAB không chỉ chứng minh được tính hiệu quả trong quản lý và vận hành, mà còn mở ra hướng đi mới cho chuyển đổi số toàn diện trong giáo dục thực hành Hóa học, hương tới mục tiêu hình thành mạng lưới phòng thí nghiệm thông minh, hệ thống ONELAB trong tương lai gần.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tran T., Nguyen C. H. and Nguyen L. T. M. – Educational innovation in Vietnam: Opportunities and challenges of the Fourth Industrial Revolution, Routledge Critical Studies in Asian Education, Routledge, 2022. https://doi.org/10.4324/9781003202424.

2. Pham C. D. – The effect of capital structure on financial performance of Vietnamese listing pharmaceutical enterprises. The Journal of Asian Finance, Economics and Business, **7** (9) (2020) 329–340. https://doi.org/10.13106/jafeb.2020.vol7.no9.329.
3. Đinh Quang Cảnh. – Chuyển đổi số trong xây dựng mô hình quản lý phòng thí nghiệm hóa học bằng phần mềm ứng dụng SaRLAB, ChemLab. Tạp chí Công Thương, **23** (2023) 154.
4. Davis F. D. – Perceived usefulness, perceived ease of use, and user acceptance of information technology. MIS Quarterly, **13** (3) (1989) 319–340. https://doi.org/10.2307/249008.
5. Venkatesh V. and Bala H. – Technology acceptance model 3 and a research agenda on interventions. Decision Sciences, **39** (2) (2008) 273–315. https://doi.org/10.1111/j.1540-5915.2008.00192x.
6. Hair J. F., Black W. C., Babin B. J. and Anderson R. E. – Multivariate Data Analysis (8th ed.), Cengage Learning, 2021.
7. Nunnally J. C. and Bernstein I. H. – Psychometric Theory (3rd ed.), McGraw-Hill, 1994.
8. Lee Y. H., Hsieh Y. C. and Ma C. Y. – A study on factors affecting student satisfaction in online learning environments. British Journal of Educational Technology, **50** (6) (2019) 3365–3381.
9. ISO 17025:2017 – General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, International Organization for Standardization, www.iso.org, accessed 22 March 2024.
10. SaRLAB Education. – SaRLAB Digital Laboratory Management Platform, 2025 (accessed 15 October 2025). http://sarlabeducation.com.

Implementation of the SaRLAB Software and Evaluation Using the Extended TAM Model in the Digital Transformation of Chemistry Laboratory Management

Abstracts. This study aims to implement and evaluate the initial effectiveness of SaRLAB, a laboratory management software system developed to support digital transformation in several higher education institutions and research institutes that offer practical chemistry courses. Based on the Extended Technology Acceptance Model (TAM), the study examines seven constructs: Technical Support, Perceived Ease of Use, Perceived Usefulness, Operational Performance, System Harmony, Facilitating Conditions, and Intention to Use. The analysis results indicate that the model demonstrates good fit and all hypotheses are supported, with Perceived Ease of Use and Perceived Usefulness showing the strongest influence on Intention to Use. The study affirms the practical effectiveness of SaRLAB implementation and provides a direction for further development to enhance the level of technology acceptance in chemical laboratory management across universities and research institutions nationwide.

Keywords: SaRLAB, Technology Acceptance Model, laboratory management, digital transformation, higher education.

DOI: 10.15625/vap.2025.0134

Enhancing Digital Competence through ICT Integration in Pre-service Natural Science Teacher Education

Vo Thi Bich Huyen[1], Tran Trung Ninh[2], Nguyen Mau Duc[2]

[1]*School of Education, Can Tho University, 3/2 Street, Ninh Kieu ward, Can Tho, Viet Nam*

[2] *Hanoi National Universite of Education, Xuan Thuy street, Cau Giay ward, Ha Noi, Viet Nam*

[*]Emails: *1.vtbhuyen@ctu.edu.vn, 2.ninhtt@hnue.edu.vn, 3.nmduc@hnue.edu.vn*

Abstract. This study investigates the current use of Information and Communication Technologies (ICT) in learning and the development of digital competence (DC) among pre-service Natural Sciences teachers. A questionnaire survey was conducted with 167 students, and the collected data were analyzed using descriptive statistical methods to provide a comprehensive understanding of ICT integration in teacher education. The findings indicate that most students recognize the importance of ICT in learning and enhancing DC. However, its application is still inconsistent, particularly in skills related to analyzing, processing, and creating digital content. The study also identifies key influencing factors, including technological infrastructure, instructors' competencies, and the degree of learner autonomy. Based on these results, the authors propose several measures to improve the effective integration of ICT in Natural Science teacher education, thereby fostering DC that aligns with the demands of education in the digital transformation era.

Keywords: Digital competence, Information and Communication Technology (ICT) in education, Natural Science teacher training, pre-service Natural Science teachers.

1. INTRODUCTION

The development of ICT in recent decades has exerted a profound impact on global education. The integration of ICT into teaching and learning is an inevitable trend that expands learning opportunities by creating open educational environments [17]. ICT introduces dynamism with up-to-date learning content and improves students' overall academic performance. Factors such as confidence in computer literacy, anxiety, and enjoyment in using computers directly affect students' satisfaction and their willingness to continue using ICT [18]. ICT's role for instructors is evident in the strategic use of Internet-based tools and multimedia interactions to deliver personalized training programs and emulate active teaching methods, thereby advancing educators' professional development [15]. Task characteristics and social interactions are acknowledged as critical determinants that enrich media usage experiences and drive ICT adoption among teachers, while information literacy and digital competencies function as significant moderating factors [26]. Furthermore, the involvement of professionals in teaching has been considered an effective approach to developing students' practical skills in applying ICT [14]. On the other hand, integrating ICT into active teaching models, such as the flipped classroom, has been shown to enrich academic diversity, improve learning outcomes and engagement, support personalized learning, and enhance pre-service teachers' DC prior to professional practice [2], [9]. However, despite ICT's dynamism in providing updated learning content and improving students' overall academic achievement, its application remains limited due to constraints in awareness, skills, and infrastructure costs [1]. Most instructors tend to adopt technologies aligned with their personal teaching experience, following a teacher-centered approach. The transition from distance education to fully online learning remains restricted, particularly in rural areas, due to insufficient infrastructure [3].

In Vietnamese higher education, ICT contributes to simplifying administrative tasks, creating effective communication environments, and enhancing transparency and accountability in management [7]. ICT is also a crucial element in innovating teaching methods, fostering open education, providing flexible learning

environments, and advancing students' scientific and technological competencies [6], [20]. The application of ICT tools in designing and implementing online teaching reduces costs and time, increases students' flexibility and adaptability, enhances engagement, and ensures equality in learning opportunities for students [24]. Several online teaching models that integrate ICT have demonstrated significant effectiveness in improving students' subject knowledge, ICT competence, self-directed learning skills, presentation abilities, and collaboration before and after the course [4]. Moreover, ICT also provides students with quick access to knowledge, soft-skill development, and flexible learning opportunities. Most students highly value the role, importance, and responsiveness of ICT in their learning [12]. However, the effectiveness of ICT use among students remains uneven. While many students possess basic ICT competence and can apply them for learning, skill development, and information retrieval, they often lack confidence in using more advanced tools and specialized software, which limits the potential of ICT integration [23]. Therefore, the solutions for developing ICT competence have been identified, including the construction of an ICT students' competency framework, the provision of theoretical ICT knowledge in the form of self-study materials with modular guidance, and the implementation of teaching tech-integrated pedagogy [22].

Regarding DC, from the perspective of teacher educators, professional DC encompasses both the knowledge and ability to utilize digital technologies in teaching, as well as the capacity for critical reflection on the implications of technology in the digitalized society [6]. Current teacher education programs mainly focus on the pedagogical use of technology, emphasizing the necessity for a deeper understanding of how the digital society shapes cognitive and instructional practices in developing pre-service teachers' DC [11]. However, in practice, students' DC remains at a moderate level, and the activities designed to foster such competence within teacher education institutions are still limited [21], [13]. Consequently, it is essential to explore effective approaches to enhance digital competence among university students in general, and pre-service teachers in particular, especially those majoring in Natural Science teacher education, which represents an emerging field in teacher training. Moreover, the assessment of DC continues to be a complex area, predominantly reliant on quantitative research using self-assessment instruments, with a lack of qualitative research to validate the reliability and construct validity of these tools [19]. Existing studies on students' DC assessment have primarily concentrated on evaluating awareness and proficiency levels, identifying influencing factors, examining the impact of DC on academic performance, and analyzing the validity of DC assessment tools [27].

In summary, the existing literature emphasizes the pivotal role of ICT integration in enhancing students' DC in pre-service teacher education. ICT is increasingly acknowledged for its contributions to improving teaching quality, enabling flexible learning, and fostering students' DC, although disparities in implementation remain evident. However, the relationship between the extent of ICT use and students' DC development has not been extensively examined in the context of teacher education. Therefore, drawing on these insights and informed by UNESCO's ICT Competency Framework for Teachers (ICT-CFT) [25], this study investigates the current use of ICT in learning and the development of DC among pre-service Natural Science teachers, to provide empirical evidence to support the enhancement of teacher education programs in the context of digital transformation.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

The study adopted a survey design with a Google Form questionnaire, chosen for its convenience in distributing the survey to participants. The questionnaire comprised two main parts. Part 1 is General Information, which collects basic demographic information of the participants, including their training institution, gender, place of residence, and year of study. Part 2 is Survey Content, contained the core survey content, structured around five thematic components: (1) Frequency and purpose of using technological devices and digital platforms in learning (questions 1 and 2); (2) Students' perceptions of the role of ICT in learning (questions 3 and 4); (3) Frequency and purpose of ICT use by lecturers in teaching, as perceived by students (questions 5 and 6); (4) Students' perceptions of the importance and specific indicators of digital competence (questions 7 and 8); and (5) The specific role of ICT in developing students' digital competence (question 9).

After development, the questionnaire was reviewed by four experts in teacher education to evaluate the content validity and clarity of the items. Based on their feedback, a pilot test was conducted with 20 pre-service Natural Science teachers at the School of Education – Can Tho University to assess the scale's reliability

(questions 1, 3, 5, and 7). The analysis confirmed that the scale met acceptable reliability standards, after which the research team administered the main survey with the larger sample described in this study.

2.2. Methods

The study employed a combination of theoretical and empirical methods. The theoretical component involved reviewing and synthesizing literature on ICT in education and DC. The empirical component was conducted through an online survey administered via Google Forms from June 28 to July 30, 2025. A non-probability convenience sampling method was adopted, with the following selection criteria: (1) participants were pre-service teachers majoring in Natural Science Education, and (2) they voluntarily participated in the online survey and completed all questionnaire items via the Google Form platform. The final sample consisted of 167 pre-service Natural Science teachers currently enrolled in various universities in Vietnam (detailed in Table 1).

Table 1. Statistics of the number of students participating in the survey.

Training Institution	**Gender**		**Place of Residence**			**Year of Study**			**Total**
	Male	Female	Urban area	Rural area	Highland region	Year I	Year II	Year III	
1. School of Education – Can Tho University	19	22	17	24	0	31	10	0	**41**
2. Ho Chi Minh City University of Education	10	11	11	10	0	12	9	0	**21**
3. Tay Nguyen University	30	44	33	31	10	35	16	23	**74**
5. Hanoi National University of Education	5	7	5	7	0	12	0	0	**12**
5. University of Education – Vietnam National University, Hanoi	7	12	11	8	0	11	8	0	**19**
Total	**71**	**96**	**77**	**80**	**10**	**101**	**43**	**23**	**167**

Table 2. Item-Total Statistics for the questionaire

Item-Total Statistics					
	Scale Mean if Item Deleted	Scale Variance if Item Deleted	Corrected Item-Total Correlation	Squared Multiple Correlation	Cronbach's Alpha if Item Deleted
Q1. The frequency of using technological devices and digital platforms	13.07	3.079	0.824	0.694	0.868
Q2. Students' perceptions of the role of ICT in their studies	12.84	3.578	0.839	0.708	0.884
Q3. The significance of ICT in technology-integrated teaching methods	13.67	2.162	0.893	0.801	0.876
Q4. Students' awareness of the DC's significance	12.98	3.445	0.784	0.624	0.889

The collected data were coded and analyzed using SPSS software (version 27) for descriptive statistics. A total of 167 responses were obtained, and after data screening and cleaning, all were retained for analysis. For questions 1, 3, 5, and 7, which employed five-point Likert scales, reliability and validity tests were conducted to ensure measurement consistency. The results indicated excellent internal reliability, with a Cronbach's Alpha of 0.907 and a standardized Alpha of 0.928. The corrected item–total correlation coefficients were all above 0.78, confirming strong associations between each item and the overall construct. Additionally, the Cronbach's Alpha if-item-deleted values ranged from 0.868 to 0.889, demonstrate that no item negatively affects the scale's reliability (Table 2). The remaining items, which included multiple-choice and open-ended questions, were analyzed using qualitative content analysis in combination with frequency-based interpretation of participants' responses.

2.3. Theoretical background

ICT is regarded as a central driver of innovation in higher education, contributing to the expansion of learning opportunities, the establishment of flexible learning environments, and the improvement of teaching quality. Within teacher education, various competency frameworks have been developed to guide the integration of ICT, among which UNESCO's ICT-CFT [25] is particularly notable. The framework is structured across three progressive competency levels (Knowledge Acquisition, Knowledge Deepening, and Knowledge Creation) and six domains of professional practice. The incorporation of ICT in educational contexts not only enables instructors to reform teaching methods and formats but also supports the enhancement of students' self-directed learning abilities, critical thinking, and access to academic resources.

In the context of comprehensive digital transformation, DC has increasingly been recognized as a core professional attribute for pre-service teachers in the digital era. DC extends beyond basic technological skills to include the ability to critically search, evaluate, create, and communicate information in digital environments in an ethical, safe, and pedagogically appropriate manner. Existing DC frameworks, such as DigCompEdu (European Commission) [16], DigiLit 1.0 [5], and the Digital Competence Framework for Learners (Vietnamese Ministry of Education and Training) [10], identify several key competence domains, including digital information management, online communication and collaboration, digital content creation, pedagogical integration of technology, and digital safety. These frameworks also delineate developmental proficiency levels, providing a basis for curriculum design, assessment, and professional development in teacher education programs.

Despite the growing emphasis on DC and the acknowledged importance of ICT in pedagogical innovation, the relationship between the extent of ICT use in learning and the development of DC among pre-service teachers remains insufficiently examined. In practice, ICT usage involves not only operational or technical tasks, but also the capacity to search for, evaluate, and process scientific information, design digital learning materials, and integrate technology into exploratory and practice-based learning activities. Therefore, the frequency and manner in which pre-service teachers engage with ICT play a crucial role in shaping their digital competence, particularly in meeting the professional expectations of contemporary education. Clarifying the current state of ICT use in learning and DC development among pre-service teachers is thus essential in helping students recognize the role of ICT in their professional formation, improving academic outcomes, and enhancing the quality of teacher education programs in Natural Sciences within the context of ongoing digital transformation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. The frequency of using technological devices and digital platforms

The results presented in Figure 1 indicate that more than 90% of students reported using technological devices and digital platforms either *frequently* or *very frequently*, suggesting that ICT has become an indispensable learning tool for students. This trend was relatively consistent across gender and year of study. Notably, none of the respondents selected *rarely* or *never*, reflecting strong adaptation among learners to the integration of digital technologies in the context of digital education. However, a small proportion of students (7.2%) reported using ICT only *occasionally*, indicating that there remains a group of learners who have not yet fully prioritized the effective use of ICT in their studies.

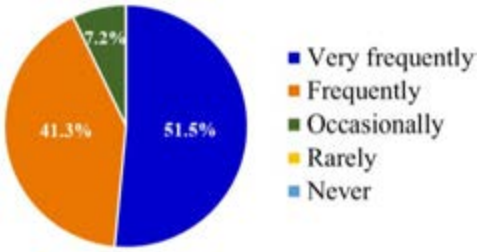


Figure 1. Chart of survey results on the frequency of students' use of ICT in their learning

3.2. The purposes of using digital tools and technologies in learning

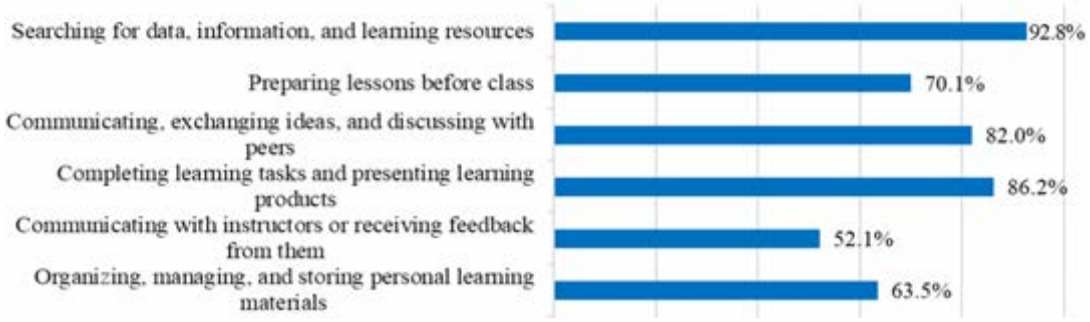


Figure 2. Chart of students' survey results on purposes of using ICT in their learning

The results are shown in Figure 2 reveal that the most common activity among students when using ICT in their studies is searching for data, information, and learning resources (92.8%). This is followed by completing learning tasks and presenting learning products (86.2%), as well as communicating, exchanging ideas, and engaging in discussions with peers (82.0%). Additionally, 70.1% of students use digital technologies to prepare lessons before class, while 63.5% report utilizing them to organize, manage, and store personal learning materials. The lowest proportion is observed in communication with instructors or receiving feedback (52.1%). Overall, these findings indicate that students not only prioritize ICT for core academic activities but also employ it to foster collaboration and knowledge sharing within their learning communities, to develop self-directed learning, and to facilitate academic communication with instructors, thereby demonstrating their effective integration of technology into the learning process.

3.3. Students' perceptions of the role of ICT in their studies

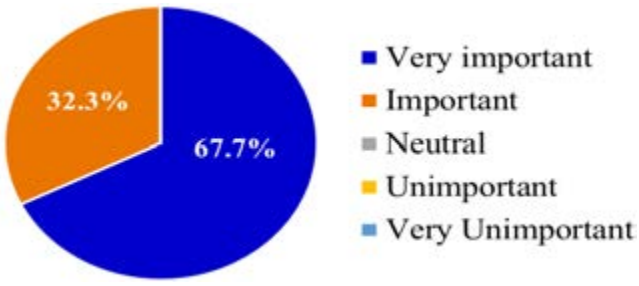


Figure 3. Chart of survey results on students' views of ICT importance in their studies

As shown in Figure 3, all surveyed students recognized the role of ICT in enhancing their learning performance, with 67.7% rating it as *very important* and 32.3% as *important*. This result reflects students' consistently positive perception of the significance of ICT in their learning and higher education training.

In addition, the survey on the specific role of ICT in learning shows that 86.2% of students affirmed that ICT effectively supports access to and utilization of learning resources before class, and 81.4% indicated that it enhances self-directed learning and personalizes the learning process, allowing them to control both pace and

methods according to their capacities. At the same time, 76.6% recognized ICT serves not only as a supportive instrument but also as a means of developing DC and technological skills, and 68.3% acknowledged its role in promoting interaction and collaboration, fostering a collaborative learning environment among students. Collectively, these findings highlight the multifaceted role of ICT in higher education to enable access to learning resources, promote individual competence development, and create collaborative learning opportunities, ultimately contributing to the improvement of learning quality and effectiveness.

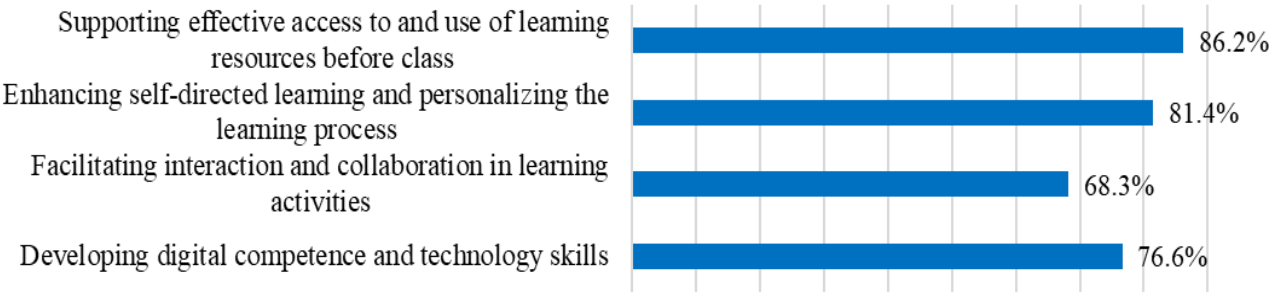


Figure 4. Chart of students' survey results on the roles of ICT in their learning

3.4. The significance of ICT in technology-integrated teaching methods

The integration of ICT into teaching practices by lecturers received generally positive evaluations from students, with 24.6% reporting that their lecturers used ICT very frequently and 44.3% indicating frequent use. In addition, 22.8% of students noted occasional use, while none reported that their lecturers never incorporated ICT. However, 8.4% of students stated that their lecturers rarely used ICT in teaching, which points to a small segment where integration remains limited. These findings suggest that ICT is increasingly emphasized and more frequently integrated into teaching practices to improve both the quality and effectiveness of the teaching–learning process.

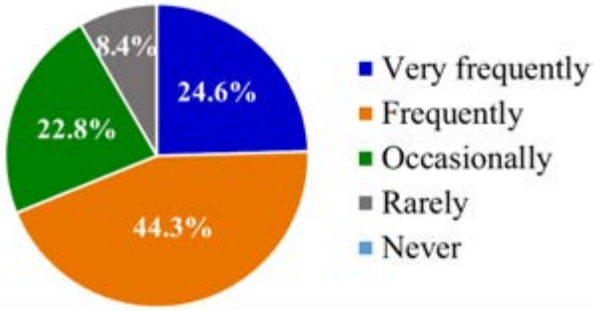


Figure 5. Chart of students' assessment of lecturers' frequency of ICT use in teaching

The findings on lecturers' application of ICT in teaching indicate that the most prevalent activity is designing and delivering digital lectures (90.4% of respondents). In addition, 82.6% reported that their lecturers employ ICT to communicate and provide support outside class hours, highlighting its critical role in sustaining connection and supporting learners. The provision and sharing of digital learning resources also accounted for a relatively high proportion (76.0% of participants), reflecting lecturers' emphasis on supporting students' self-study and research. Moreover, 61.1% of students stated that their lecturers used ICT to organize online learning and manage classes, while only 46.7% noted that the ICT applications were applied in the assessment and evaluation of students' learning outcomes. These resutls demonstrate that lecturers actively integrate ICT in preparing lessons, supporting students, and sharing learning resources, but its use in online class management, and especially in assessment and evaluation, remains limited and should be further strengthened to maximize the potential of technology in teaching and learning.

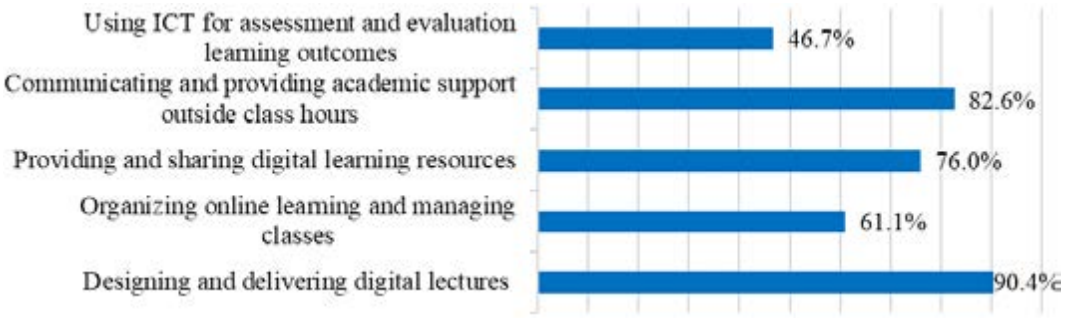


Figure 6. Chart of student's survey results on lecturers' use of ICT in teaching

3.5. Students' awareness of the importance and manifestations of DC, and the role of ICT in its development

The survey results shown in figure 7 reveal that the vast majority of students recognize the importance of DC for their studies and future careers, with 56.3% of students rating it as very important and 41.9% considering it important. In total, nearly 98.2% of respondents expressed a positive perception of the essential role of DC in both teacher education and professional development. Moreover, only 1.8% of students (female students) selected a neutral response, and none considered DC unimportant or very unimportant. There is a strong consensus among students that DC is a critical requirement in the context of educational innovation and future career demands.

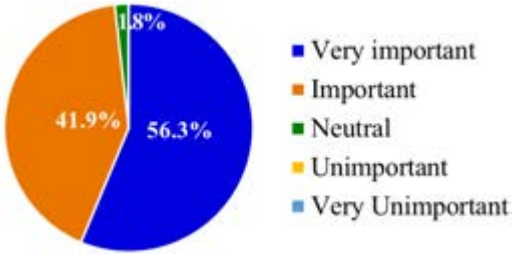


Figure 7. Chart of survey results of students' awareness of the DC's significance

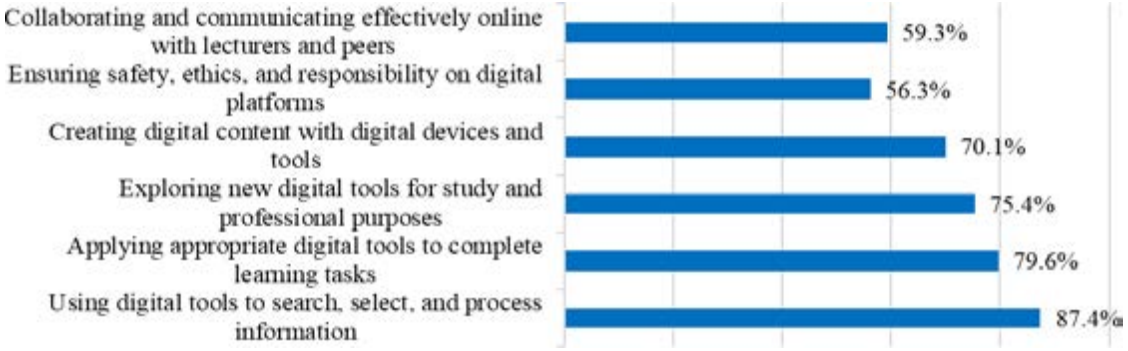


Figure 8. Chart of survey results on students' perception of DC' manifestations

Drawing on the Vietnamese Ministry of Education and Training's Digital Competence Framework for Learners [10], the study identified and adapted the criteria most relevant to the target group – pre-service teachers to restructure the survey content. The findings indicate that students clearly recognize key manifestations of DC, with the most prominent being the ability to effectively use digital tools to search, evaluate, and process information (87.4%). Other aspects, such as selecting appropriate tools for learning tasks (79.6%) and proactively exploring new tools for study and professional purposes (75.4%), were also acknowledged at high levels. Lower levels of recognition were recorded for creating digital content (70.1%), ensuring digital ethics and safety (56.3%), and engaging in effective online communication and collaboration

(59.3%). These data highlight learners' strong awareness of digital competency manifestations; however, the ethical and interactional components still need to be further emphasized and developed in teacher education.

The ICT's role in developing DC has been perceived relatively comprehensively by the majority of students. The most highly rated aspect is providing tools and software to support DC practice and enhancement, with 85.0% of respondents recognizing ICT as a fundamental enabler of DC. Other roles, such as accessing and evaluating digital learning resources, enhancing communication and collaboration in digital environments, and creating and using digital learning materials, were also strongly recognized (above 70%), highlighting ICT's contribution tdigital skillo both technical and interactive learning capacities. Notably, 68.3% of students acknowledged ICT's role in fostering competence in applying AI, indicating an emerging awareness of ICT's relevance to digital transformation in education. However, its role in supporting critical thinking and problem-solving received the lowest recognition (56.9%), suggesting that students have yet to fully appreciate its indirect contribution to higher-order thinking skills.

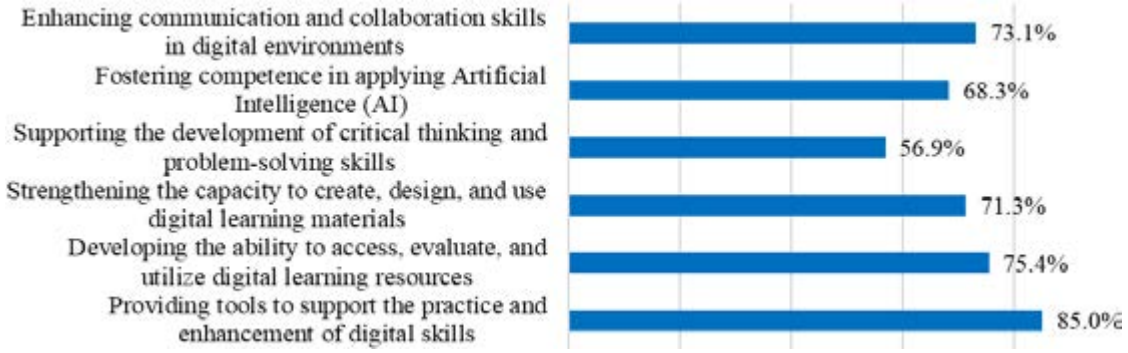


Figure 9. Chart of survey results on students' understanding of ICT's role in developing DC

Taken together, the results reveal that the majority of pre-service Natural Science teachers frequently use digital devices and platforms, primarily for searching learning materials, presenting academic products, and engaging in tasks or group discussions. Students generally hold a positive perception of ICT, recognizing its dual role in supporting learning and fostering DC, as well as its essential contribution to both academic achievement and future professional development. They are particularly aware of core indicators of DC, most notably the ability to proficiently employ digital tools to locate, evaluate, and process information. Moreover, most students acknowledge that the integration of ICT into contemporary teaching methods substantially enhances their DC, especially when facilitated by lecturers' effective use of digital technologies in designing and delivering technology-enhanced instruction.

4. CONCLUSIONS

The study achieved its initial objectives, including synthesizing the core theoretical foundations of ICT in education and DC, and examining the current use of ICT in learning and digital competency development among pre-service Natural Science teachers. The findings indicate that students are generally aware of the importance of ICT in learning and fostering their DC. However, its application is still inconsistent, particularly in skills related to analyzing, processing, and creating digital content. To address these issues, the study recommends integrating explicit digital competency outcomes into the Natural Science teachers training curricula, enhancing infrastructure to support active and personalized learning, encouraging teachers to adopt ICT-integrated teaching methods, and promoting student initiative in developing digital competencies through active engagement with modern digital teaching models and tools.

While this study contributes theoretically by offering an initial understanding of ICT integration in learning and enhancing DC among pre-service Natural Science teachers, several limitations should be acknowledged. The use of a convenience sampling method limits the representativeness of the data, and the relatively small sample of 167 students reduces the reliability and generalizability of the findings. Moreover, the study relied mainly on descriptive statistics, without exploring in depth the interrelationships among key

variables such as ICT usage, students' digital competence, and learning performance. Therefore, future research should expand the sample size and employ stratified random sampling to improve the validity and generalizability of results. In addition, adopting a mixed-methods approach that integrates both quantitative and qualitative analyses would allow for a deeper understanding of the contextual factors, motivations, needs, and barriers influencing the development of DC among pre-service Natural Science teachers. Such endeavors will provide a stronger empirical foundation for enhancing the quality of teacher education in the era of digital transformation.

REFERENCES

1. Akinyosoye–Gbonda O. O. and Bah M. P., Bangura A. - Impact of information and communications technology (ICT) on higher educational system in sierra leone–a survey, International Journal of Social Science and Economic Research. **9** (3) (2024) 811-835. https://doi.org/10.46609/IJSSER.2024.v09i03.011.
2. Cueva A and Inga E. - Information and communication technologies for education considering the flipped learning mode, Education Sciences. **12** (3) (2022) 207. https://doi.org/10.3390/educsci12030207.
3. Dintoe S. - Information and communication technology use in higher education: Perspectives from faculty, IJEDICT. **14** (2) (2018).
4. Hien N. T. and Loc H. B. - The application of information technology and the flipped classroom model for enhancing online teaching outcomes, Hue University Journal of Science. **4** (64) (2022) 1-11.
5. Hung D. V., Hoa T. D, Dung N. T. K., Thuy B. T., Lan N. T. K., Quan D. M., Hung D. D., Tuyet B. T. A., Huyen B. T. T., Van T. T. T. and Van T. K. - Digital literacy framework for students (DigiLit 1.0), Supported by Meta Platforms, Inc., 2021.
6. Lindfors M., Pettersson F., and Olofsson A. D. - Conditions for professional digital competence: The teacher educators' view, Education Inquiry, **12** (4) (2021), 390-409. https://doi.org/10.1080/20004508.2021.1890936.
7. Linh B. N. - Application of Information and Communication Technology (ICT) in Educational Administration: International Experiences and Vietnamese Policies, Vietnam Journal of Education. **7**(3) (2023) 187-194. https://doi.org/10.52296/vje.2023.327.
8. Loan N. T. - Innovating teaching methods at Hai Duong University through the application of information technology, Vietnam Journals Online. **2** (321) (2024) 186-188.
9. Mahmood A. M. and Mohammadzadeh B. - The effectiveness of ICT-supported flipped learning in an EFL context: A case of northern Iraq, Frontiers in Psychology. **13** (2022) 943956. https://doi.org/10.3389/fpsyg.2022.943956.
10. Ministry of Education and Training - Digital Competency Framework for learners, Vietnam, 2025.
11. Nagel I. - Digital competence in teacher education curricula: What should teacher educators know, be aware of and prepare students for?, Nordic Journal of Comparative and International Education (NJCIE). **5** (4) (2021), 104-122. https://doi.org/10.7577/njcie.4228.
12. Ngoc V. T. B. - The Application of Information Technology in Student Learning, IJHSSE. **11** (9) (2024) 1-10. https://doi.org/10.20431/2349-0381.1109001.
13. Nhu C. T. H. - Developing digital competence in teaching for pedagogical students in universities, Doctoral thesis education sciences, 2025.
14. Pakhomova T, Hryhorieva V, Omelchenko A, Kalenyk M. and Semak L. - The formation of DC by means of information and communication technologies among students of higher education, Revista Eduweb. **17** (2) (2023) 78-88. https://doi.org/10.46502/issn.1856-7576/2023.17.02.7.
15. Ratheeswari K. - Information communication technology in education, Journal of Applied and Advanced research. **3** (1) (2018) 45-47. https://dx.doi.org/10.21839/jaar.2018.v3S1.169.
16. Redecker C. and Punie Y. - European Framework for the Digital Competence of Educators (DigCompEdu), JRC Science for Policy Report, 2017.

17. Sarkar S. - The role of information and communication technology (ICT) in higher education for the 21st century, Science. **1** (1) (2012) 30-41.
18. Sayaf, A. M., Alamri, M. M., Alqahtani, M. A., and Al-Rahmi, W. M. - Information and communications technology used in higher education: An empirical study on digital learning as sustainability, Sustainability. **13** (13) (2021) 7074. https://doi.org/10.3390/su13137074.
19. Sillat L. H., Tammets K. and Laanpere M. - Digital competence assessment methods in higher education: A systematic literature review, Education Sciences. **11** (8) (2021) 402. https://doi.org/10.3390/educsci11080402.
20. Thang L. V. and Tu, N. M. - The application of information technology in higher education in the context of the fourth industrial revolution, Vietnam Journals Online. **2** (281) (2022) 4-6.
21. Tho M. A. - Developing digital competence in university students, Doctoral thesis education sciences, 2023.
22. Tinh P. T - Developing information technology competence for students majored in primary education at pedagogical university to meet the requirements of educational innovation, Vietnam Journal of Educational Sciences. **42** (2021) 26-33.
23. Tuyet L. T. A., Hong N. T. T., Thao L. P. and Vy L. T. - Application of technology in teaching and learning speaking skills online for the first-year students at the Faculty of English, Hanoi Open University, Journal of Science Hanoi Open University. **87** (2022) 56-65.
24. Tuyet N. T. B. - Research on the current use of information technology tools for online teaching, National conference on the application of information technology in innovating teaching methods through Blended Learning, Ha Noi, 2021, 87-96.
25. UNESCO - UNESCO ICT Competency Framework for Teachers, Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 2018.
26. Yu T. K., Lin M. L. and Liao Y. K. - Understanding factors influencing information communication technology adoption behavior: The moderators of information literacy and digital skills, Computers in human behavior. **71** (2017) 196-208. https://doi.org/10.1016/j.chb.2017.02.005.
27. Zhao Y., Llorente A. M. P. and Gómez M. C. S. - Digital competence in higher education research: A systematic literature review, Computers & education. **168** (2021) 104212. https://doi.org/10.1016/j.compedu.2021.104212.

DOI: 10.15625/vap.2025.0135

Điều chế bột màu từ Bắp cải tím (*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra* (L.) Thell.)

Phạm Thị Kim Phượng[1], Lê Minh Tuấn Khoa[1*], Lê Quang Được[1], Thái Minh Tú[1], Đỗ Ngọc Lan Vy[1], Nguyễn Thị Ngọc Anh[1], Nguyễn Hữu Tâm[1], Lê Thị Bạch[2]

[1]Bộ môn Hoá học, Khoa Sư phạm, Đại học An Giang – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

[2]Bộ môn Hoá học, Khoa Khoa học Tự nhiên, Đại học Cần Thơ

[*]Email: *lmtkhoa711@gmail.com*

1. MỞ ĐẦU

Màu sắc là một trong những yếu tố cảm quan quan trọng hàng đầu ảnh hưởng đến quyết định lựa chọn của người tiêu dùng đối với sản phẩm thực phẩm. Các nghiên cứu đã chỉ ra mối liên hệ chặt chẽ giữa màu sắc và các thuộc tính cảm quan khác của thực phẩm như mùi vị, độ ngọt. Sự tương đồng giữa màu sắc quan sát được và hương vị thực tế đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành nhận thức về chất lượng sản phẩm. Trong nghiên cứu về bảo quản thực phẩm đã chứng minh rằng việc tăng cường màu sắc trong nước giải khát trái dâu có thể làm tăng cảm nhận về độ ngọt của sản phẩm từ 2-12%. Điều này cho thấy màu sắc không chỉ đơn thuần là một yếu tố thẩm mỹ mà còn có khả năng tác động trực tiếp đến trải nghiệm tiêu dùng. Do đó, việc sử dụng chất màu trong công nghiệp thực phẩm là một công cụ hiệu quả để điều chỉnh cảm quan sản phẩm và đáp ứng nhu cầu của người tiêu dùng.

Trong bối cảnh xu hướng tiêu dùng toàn cầu ngày càng ưu tiên các sản phẩm có nguồn gốc tự nhiên, an toàn cho sức khỏe và thân thiện với môi trường, việc tìm kiếm và phát triển nguồn nguyên liệu thực vật giàu hoạt chất sinh học có khả năng thay thế phẩm màu tổng hợp đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu. Chất màu từ thực vật không chỉ tạo cho thực phẩm có màu sắc đẹp mà còn còn có giá trị sinh học cao, có lợi cho sức khỏe người tiêu dùng. Nguồn nguyên liệu để sản xuất chất màu rất dồi dào, có thể sử dụng từ thực phẩm tươi, thứ phẩm, phế phẩm ít giá trị của các nhà máy chế biến. Việc sản xuất chất màu thực phẩm không gây độc hại đối với cơ thể từ nguồn nguyên liệu dễ kiếm, rẻ tiền có ý nghĩa lớn về kinh tế. Đặc biệt, với nguyên liệu từ thực phẩm có thể chế biến ra nhiều loại phẩm màu như: màu xanh, màu vàng, màu nâu để phục vụ cho công nghiệp thực phẩm và dược liệu.

Bắp cải tím (*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra* (L.) Thell.), một loài thuộc họ Cải (Brassicaceae), là nguồn thực phẩm phổ biến đồng thời cũng là nguồn nguyên liệu giàu anthocyanin – nhóm flavonoid tan trong nước có khả năng tạo màu đa dạng từ đỏ, tím đến xanh tùy theo pH môi trường. Ngoài giá trị tạo màu tự nhiên, anthocyanin và các hợp chất phenolic khác trong Bắp cải tím còn có nhiều hoạt tính sinh học quan trọng như chống oxi hóa, kháng viêm, kháng khuẩn [1]. Do đó, việc khai thác Bắp cải tím không chỉ góp phần đáp ứng nhu cầu thay thế phẩm màu tổng hợp trong công nghiệp thực phẩm và dược phẩm, mà còn mở ra triển vọng phát triển các sản phẩm chức năng có lợi cho sức khỏe.

Trên cơ sở đó, bài báo tổng quan việc xác định các thành phần hóa học khác ngoài nhóm sắc tố flavonoid đã được công bố, tính chống oxi hóa và tạo bột màu Bắp cải tím có bổ sung chất trợ sấy maltodextrin nhằm kéo dài thời hạn bảo quản thành phẩm tự nhiên. Từ đó làm rõ tiềm năng ứng dụng rộng rãi của nguyên liệu này trong công nghiệp thực phẩm.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

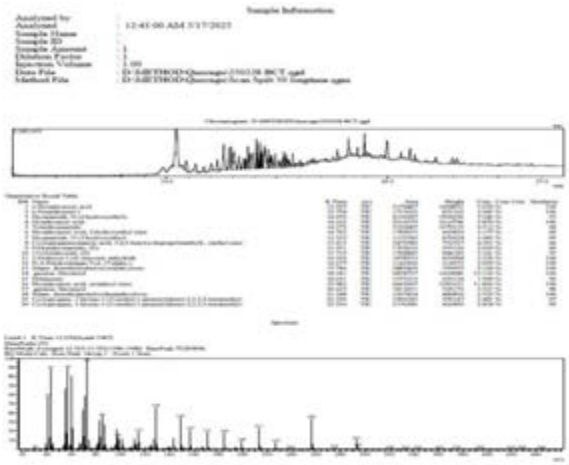
Bắp cải tím được thu mua ở Bách hoá xanh tại tỉnh An Giang, được sử dụng là nguồn nguyên liệu chính để tách dịch chiết.

2.2. Phương pháp

Phương pháp trích ly gia nhiệt: Cao Bắp cải tím được trích ly bằng phương pháp trích gia nhiệt. Bắp cải tím sau khi thu mua sẽ loại bỏ các lá héo, úa và các tạp chất, ngâm rửa nhiều lần bằng nước muối để ráo nước, xay nhuyễn, đưa vào bể đánh siêu âm. Nguyên liệu được bổ sung dung môi (tỷ lệ nguyên liệu 25 g/100 mL dung môi), hệ dung môi nghiên cứu ethanol (nồng độ 60^o), tiến hành chiết ngâm trong điều kiện nghiên cứu nhiệt độ chiết (50 ℃), thời gian chiết (60 phút). Hiệu suất trích ly được tính theo công thức: H (%) = [(Khối lượng cao chiết)/(Trọng lượng khô)] × 100.

Cao Bắp cải tím sau khi thu được sẽ gửi mẫu thu được phân tích thành phần hóa học bằng phổ GC - MS và LC –HRMS tại trung tâm phân tích Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Thành phố Hồ Chí Minh. Sắc ký khí 6890 N trên máy Agilent (USA); bao gồm bộ tiêm tự động, buồng tiêm, lò cột, đầu dò MS 5972. Đặc điểm cột HP5 MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm). Nhiệt độ buồng tiêm 280 ^{o}C, với chế độ tiêm split; tỉ lệ chia dòng 50:1 và nhiệt độ đầu dò 150 ^{o}C. Chương trình nhiệt thực hiện như sau: nhiệt độ cột 50-300 ^{o}C, tốc độ tăng nhiệt 0-10 ^{o}C/phút thời gian giữ nhiệt 5 phút. Tốc độ khí mang 1,0 mL/phút sử dụng khí He với thế ion 1900 EMV. Thành phần hóa học của tinh dầu được xác nhận bằng cách so sánh các dữ kiện phổ MS của chúng với phổ chuẩn trong thư viện NIST 14.

Khả năng chống oxi hóa được đánh giá bằng phương pháp quét gốc DPPH và ABTS trong một đĩa vi mô 96 giếng, 50 µL mỗi mẫu được thêm vào dung dịch methanol DPPH ở nồng độ 6×10^{-5} M. Sau khi trộn kỹ bằng máy trộn vortex, hỗn hợp được ủ trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Độ hấp thụ sau đó được đo ở bước sóng 517 nm. Hoạt tính dọn gốc DPPH được tính theo phần trăm so với mẫu đối chứng. Vitamin C được sử dụng làm chất chuẩn dương tính (14).



Hình 1. Sắc ký đồ GC-MS

Hình 2. Sắc ký đồ LC-HRMS

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hiệu suất của mẫu phẩm màu thu được trong quá trình trích ly

Trong nghiên cứu này, hiệu suất thu hồi cao chiết từ dung môi ethanol đạt được là 11,2%, còn đối với dung môi là nước hiệu suất đạt được là 8,87%. Hiệu suất này so với hiệu suất thu hồi dao động từ 7,4 – 15,1% là đáp ứng được yêu cầu về khả năng trích ly.

3.2. Thành phần hoá học của cao Bắp cải tím

Kết quả phân tích bằng phổ GC - MS và LC - HRMS (Hình 1 và 2) cho thấy hàm lượng chiếm nhiều nhất trong cao Bắp cải tím (11,836 %) với thời gian lưu mẫu là 19,982 (phút) kết hợp với ngân hàng phổ chuẩn NIST 14 xác nhận được hợp chất octadecyl palmitate. Ngoài ra, còn có một số thành phần hóa học khác có trong cao được sắp xếp từ cao đến thấp như sau: tetradecanamide (RT = 14,272 phút; 9,512 %); N-(2-hydroxyethyl)-decanamide (RT = 14,076 phút; 7,345 %); stearic acid (RT = 14,222 phút; 5,879 %);

palmitic acid (RT = 12,929 phút; 5,630 %). Nhóm thành phần flavonoid tạo màu của Bắp cải tím là anthocyanin cũng được xác định cyanidin-3,5-diglucoside và cyanidin-3-sophoroside-5-glucoside.

Kết quả thu được phù hợp với nghiên cứu của Giuseppina P. P. Lima, tương ứng như sau: cyanidin-3,5-diglucoside và cyanidin-3-sophoroside-5-glucoside [2, 6, 7]; octadecyl palmitate, stearic acid và palmitic acid là những acid và dẫn xuất của acid béo; tetradecanamide và N-(2-hydroxyethyl)-decanamide là các amide acid [5]. Điều này chứng tỏ thành phần hóa học của cao Bắp cải tím thu được từ nghiên cứu hoàn toàn đáng tin cậy.

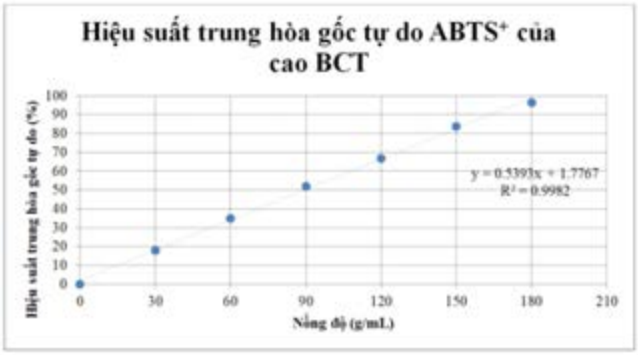
3.3. Khảo sát tính oxi hóa trên cao chiết của Bắp cải tím

Kết quả khảo sát hoạt tính chống oxi hóa của dịch chiết Bắp cải tím (BCT) cho thấy dịch chiết có khả năng trung hòa gốc tự do mạnh theo xu hướng phụ thuộc nồng độ. Ở phép thử DPPH, hiệu suất bắt gốc tăng từ 21,54% tại 70 µg/mL lên 88,26% ở 350 µg/mL, trong khi với phép thử ABTS, giá trị này dao động từ 18,11% (30 µg/mL) đến 96,59% (180 µg/mL). Sự gia tăng tuyến tính phản ánh đặc tính điển hình của các hợp chất giàu polyphenol. Phân tích ANOVA khẳng định sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa các nồng độ ($p < 0,05$), chứng minh rõ ràng tính phụ thuộc liều lượng của hoạt tính chống oxi hóa.

CAO DV-DPPH						
Nồng độ (µg/mL)	**OD**			**Hiệu suất trung hòa gốc tự do (%)**		
0	1,1685	1,1530	1,1579	0	0	0
80	0,9131	0,9145	0,9054	21.8571	20.68517	21.80672
160	0,6997	0,6849	0,7021	40.1198	40.59844	39.36437
240	0,4995	0,4988	0,5032	57.2529	56.73894	56.54202
320	0,3004	0,3124	0,3231	74.2918	72.90546	72.09604
400	0,1327	0,1389	0,1487	88.6436	87.95317	87.15779

CAO DV-DPPH						
Nồng độ (µg/mL)	**OD**			**Hiệu suất trung hòa gốc tự do (%)**		
0	1,112	1,1023	1,1023	0	0	0
70	0,8836	0,8765	0,8765	21.177	22.9453	20.4844
140	0,6719	0,6546	0,6546	40.062	41.5108	40.6151
210	0,4689	0,4584	0,4584	58.171	58.3208	58.4142
280	0,2956	0,2944	0,2944	73.631	74.6786	73.2922
350	0,1256	0,1333	0,1333	88.796	88.0752	87.9071

Bảng 1. Kết quả khảo sát DPPH của dịch chiết bắp cải tím (BCT)



Hình 3. Kết quả khảo sát ABTS của dịch chiết bắp cải tím (BCT)

Khi so sánh với dịch chiết đối chứng (DV), cao BCT thể hiện hiệu quả vượt trội ở cả hai phương pháp. Ở nồng độ 400 µg/mL, DV đạt 87,92% hiệu suất DPPH, trong khi BCT chỉ cần 350 µg/mL đã đạt giá trị tương đương. Với $ABTS^+$; DV đạt 81,77% tại 180 µg/mL; thấp hơn rõ rệt so với 96,59% của BCT ở cùng nồng độ. Điều này chứng minh Bắp cải tím là nguồn cung cấp các hợp chất chống oxi hóa hiệu quả hơn, trong đó anthocyanin – nhóm flavonoid tan trong nước – đóng vai trò chính [14].

Các nghiên cứu trước đây cũng ghi nhận anthocyanin trong Bắp cải tím thuộc nhóm cao nhất trong rau quả, góp phần quyết định đến hoạt tính bắt gốc DPPH [15]. Ngoài ra, sự hiện diện của các polyphenol như ferulic acid, sinapic acid và quercetin glycoside, vốn phổ biến trong họ Cải [12], có thể bổ sung đáng kể vào hiệu quả tổng thể. Đáng chú ý, hiệu suất $ABTS^+$ gần 97% ở 180 µg/mL phản ánh tiềm năng ứng dụng lớn trong thực phẩm chức năng. So sánh với kết quả từ các loại quả giàu anthocyanin như việt quất hay mâm xôi [9], Bắp cải tím nổi bật như nguồn nguyên liệu tự nhiên phổ biến và kinh tế hơn.

3.4. Nghiên cứu bột màu Bắp cải tím

Dịch chiết màu Bắp cải tím khi thu nhận từ quy trình chiết xuất sẽ tiến hành thực hiện công đoạn sấy thu bột màu. Phụ gia maltodextrin được sử dụng trong thực phẩm có vai trò chất mang trợ sấy, tăng khả năng hòa tan bột màu khi sử dụng trong thực phẩm. Nghiên cứu bước đầu thu nhận mẫu bột màu có bổ sung maltodextrin và không bổ sung maltodextrin. Tiến hành nghiên cứu bột màu Bắp cải tím bổ sung và không bổ sung maltodextrin như sau: dịch chiết thô sau khi lọc được bổ sung maltodextrin theo tỷ lệ chất màu: maltodextrin (30/70 w/w), tiến hành sấy ở 60 ^oC trong thời gian 12 giờ.

Từ kết quả thu được cho thấy, khi tiến hành sấy dịch chiết ở 60 ^oC trong thời gian 12 giờ mẫu không bổ sung maltodextrin và bổ sung maltodextrin đều có sự thay đổi không đáng kể về khối lượng sau sấy so với dịch chiết thô ban đầu. Bên cạnh đó, quá trình hoàn nguyên hai mẫu bột được tiến hành và kết quả thu nhận sau khi quan sát gồm: sau thời gian hoàn nguyên 2 phút, mẫu bột chứa maltodextrin hòa tan nhanh chóng trong nước, không để vón các hạt bột nhỏ. Mẫu không bổ sung maltodextrin thực hiện hoàn nguyên thời gian dài hơn, xuất hiện vón cục nhỏ, không tan. Quá trình hoàn nguyên hoàn toàn mẫu bột hòa tan hoàn toàn sau thời gian 5 phút. Theo nghiên cứu của Hofman và cộng sự, maltodextrin hỗ trợ cải thiện tính chất hòa tan của sản phẩm, giúp cho sản phẩm dễ sử dụng hơn trong các ứng dụng công nghiệp thực phẩm [3]. Ngoài ra, chất trợ sấy maltodextrin khi bổ sung vào các sản phẩm thực phẩm còn mang lại lợi ích về mặt kinh tế trong sản xuất [4, 13].

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã chứng minh Bắp cải tím (*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra*) là nguồn nguyên liệu giàu hợp chất sinh học có tiềm năng ứng dụng trong công nghiệp thực phẩm và dược phẩm. Kết quả phân tích GC – MS và LC – HRMS xác định sự hiện diện của các hợp chất octadecyl palmitate (11,836%); tetradecanamide (9,512%); N-(2-hydroxyethyl)-decanamide (7,345%); stearic acid (5,879%) và palmitic acid (5,630%); cùng với nhóm anthocyanin chủ yếu gồm cyanidin-3,5-diglucoside và cyanidin-3-sophoroside-5-glucoside. Khảo sát hoạt tính chống oxi hóa cho thấy dịch chiết Bắp cải tím thể hiện khả năng trung hòa gốc tự do mạnh, phụ thuộc nồng độ; đạt 88,26% tại 350 µg/mL với DPPH và 96,59% ở 180 µg/mL với $ABTS^+$; vượt trội so với mẫu đối chứng. Ngoài ra, việc ứng dụng maltodextrin trong quá trình sấy đã cải thiện đáng kể tính hòa tan và khả năng hoàn nguyên của bột màu, góp phần nâng cao giá trị sử dụng trong thực phẩm. Các kết quả này không chỉ khẳng định tiềm năng thay thế phẩm màu tổng hợp bằng sắc tố tự nhiên từ Bắp cải tím mà còn mở ra hướng khai thác bền vững nguồn nguyên liệu phổ biến, giàu giá trị sinh học, phù hợp xu thế phát triển xanh và an toàn hiện nay.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Daejoong Kwon, Sun Yoon, Orianna Carter, George S. Bailey, Roderick H. Dashwoodb. (2006). Antioxidant and antigenotoxic activities of Angelica keiskei, Oenanthe javanica and Brassica oleracea in the Salmonella mutagenicity assay and in HCT116 human colon cancer cells. Biofactors, 26: 231 - 244.

2. Dirby M., Westergaard N., Stapelfeldt H. (2001). Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. Food Chemistry. 72, 431-437.
3. D. L. Hofman, V. J. Buul, and F. J. P. H. Brouns, "Nutrition, health, and regulatory aspects of digeatible Maltodextrins". Critical reviews in Food Science and Nutrition. Vol. 56, No. 12, 2-11, 2016.
4. F. Avaltroni, P. E. Bouquerand, and V. Normand. (2004). "Maltodextrin molecular weight distribution influence on the glass transition temperature and viscosity in aqueous solutions". Carbohydrate Polymers. Vol. 58, No. 3, 323-334.
5. Giuseppina P. P. Lima. Fabio Vianello. (2013). Food Quality, Safety and Technology.
6. Hrazdina G.; Iredale H.; Mattick L.R. 1977. Anthocyanin composition of Brassica oleracea cv. Red Danish. Phytochemistry. 16(2), 297-299.
7. Jackman R.L. Smith J.L. (1992). Anthocyanins and betalains. In: Hendry, G.A.F. and Houghton, J.D. Natural Food Colorants. London: Blackie Academic, 183-241.
8. Joon-Ho Hwang, Sang-Bin Lim. (2015). Antioxidant and anticancer activities of broccoli by-products from different cultivars and maturity stages at harvest. Preventive Nutrition and Food Science. 20: 8 - 14.
9. Khoo, H. E., Azlan, A., Tang, S. T., & Lim, S. M. (2017). Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. Food & Nutrition Research.
10. Pablo Tamara Sotelo, María Elena Cartea, Velasco, Pilar Soengas. (2014). Identification of antioxidant capacity-related QTLs in Brassica oleracea. PLoS One. 9: e107290.
11. Peter Rose, Choon Nam Ong, Matt Whiteman. (2005). Protective effects of Asian green vegetables against oxidant induced cytotoxicity. World Journal of Gastroenterology. 11: 7607-7614.
12. Podsedek, A. (2007). Natural antioxidants and antioxidant capacity of Brassica vegetables: A review. LWT - Food Science and Technology.
13. R. Klinjapo and W. Krasaekoopt. (2018). "Chapter 14: Microencapsulation of color and flavor in confectionery products". NJ: Natural and Arrtificial flavoring Agents and Food dyes.
14. Sharma, O. P., & Bhat, T. K. (2009). DPPH antioxidant assay revisited. Food Chemistry, 113(4), 1202-1205.
15. Tsuda, T. (2012). Dietary anthocyanin-rich plants: Biochemical basis and recent progress in health benefits studies. Molecular Nutrition and Food Research.
16. Wu, X., Beecher, G. R., Holden, J. M., Haytowitz, D. B., Gebhardt, S. E., & Prior, R. L. (2006). Concentrations of anthocyanins in common foods in the United States and estimation of normal consumption. Journal of Agricultural and Food Chemistry.

Preparation of color powder from purple cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra* (L.) Thell.)

Abstract. The growing demand for safe, sustainable, and health-promoting alternatives to food colorants has driven interest in plant-derived pigments. Red cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra* (L.) Thell.) is a rich source of anthocyanins, pigments with notable antioxidant potential benefits. This study investigated the extraction of red cabbage pigments via a heat-assisted method and optimized conditions for maximum yield. The highest recovery was achieved using 60% (v/v) ethanol at 60 °C for 30 min. Comprehensive chemical profiling by GC - MS and LC - HRMS revealed the presence of flavonoids, octadecyl palmitate, and tetradecanamide - compounds associated with antioxidant. These results indicate that red cabbage colorants are a safe, consistent with current trends in natural and functional ingredients.

Keywords: anthocyanin, GC - MS, LC - HRMS, natural food colorant, red cabbage.

DOI: 10.15625/vap.2025.0136

Phytochemical constituents and antifungal properties of *Eleutherine bulbosa* bulb extracts

Le Thi Bach[1,*], Pham Quoc Nhien[1]

[1]*Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Can Tho University, 3/2 Street, Ninh Kieu ward, Can Tho city, Viet Nam*

[*]Email: *ltbach@ctu.edu.vn*

Abstract. *Eleutherine bulbosa*, a member of the family Iridaceae, is a medicinal plant with notable therapeutic potential. Preliminary screening revealed that the crude ethanol extract and its fractions exhibited inhibitory activity against phytopathogenic fungi. The objective of this study was to assess the antifungal activity of the extracts and to isolate bioactive compounds from the most potent extract. Antifungal activity was assessed against two common plant pathogens in Vietnam, *Botryosphaeria dothidea* and *Lasiodiplodia theobromae*, using the poisoned food technique. The dichloromethane fraction showed strong inhibitory effects, with inhibition rates of 94.69% and 96.82% against the two fungi, respectively, at a concentration of 312.5 µg/mL. From this fraction, three compounds - eleutherinol (**1**), eleutherol (**2**), and 1,2-dihydroxy-8-methoxy-3-methylanthraquinone (**3**) - were isolated and structurally characterized by NMR spectroscopy. This is the first time that the antifungal activity against *Botryosphaeria dothidea* and *Lasiodiplodia theobromae* has been evaluated for the extracts and isolated compounds from *E. bulbosa*.These results highlight *E. bulbosa* as a promising natural source of antifungal agents for the management of plant diseases.

Keywords: Antifungal activity, chemical constituents, *Eleutherine bulbosa.*

1. INTRODUCTION

Eleutherine bulbosa (Mill.) Urb., a member of the Iridaceae family, is widely distributed and cultivated in Southeast Asia, particularly in Vietnam. Its bulbs have traditionally been used to treat infections and inflammatory conditions. Phytochemical studies have revealed diverse bioactive constituents, particularly naphthoquinones such as eleutherin, isoeleutherin, and eleutherinone, with documented antimicrobial and antifungal properties [1, 2]. Previous reports highlight the antifungal effects of E. *bulbosa* extracts against *Cladosporium sphaerospermum*, notably the naphthoquinone eleutherinone. In addition, *E. bulbosa* extracts containing eleutherine and isoeleutherine exhibited significant antibacterial activity both *in vivo* and *in vitro* against *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Shigella flexneri*, *Proteus mirabilis*, and *Bacillus pumilus* [3-5]. In light of increasing antifungal resistance, this study investigates the chemical composition and antifungal activity of *E. bulbosa* bulb extracts as a potential source of plant-derived antifungal agents.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

All solvents used for extraction and purification -including *n*-hexane (Hex), dichloromethane (DCM), ethyl acetate (EtOAc), methanol (MeOH) (≥99.0% purity), and ethanol (96%) - were purchased from Chemsol Co., Vietnam. Antifungal assays were conducted using a Class II biological safety cabinet (Esco, Indonesia), an autoclave (HVE-50, Hirayama, Japan), and a centrifuge (Mikro 12-24, Hettich, Germany).

NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 600 MHz spectrometer (Bruker, Karlsruhe, Germany) at the Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology (Hanoi, Vietnam). Thin-layer chromatography (TLC) was performed on silica gel 60 F_{254} plates (0.063–0.200 mm, Merck, Germany), with spots visualized under UV light (254/365 nm) or after spraying with $FeCl_3$/EtOH or H_2SO_4/EtOH. Column chromatography was conducted using silica gel (70–230 and 240–430 mesh, Merck, Germany) as the stationary phase.

2.2. Preparation and processing of samples

The bulbs of *Eleutherine bulbosa* were collected in Vinh Long city in July 2024 and authenticated by Dr. Nguyen Thi Kim Hue (Department of Biology, College of Natural Sciences, Can Tho University). A voucher specimen (No. Elb112024) was deposited. The bulbs were cleaned, air-dried in the shade, and further oven-dried at about 50 °C until completely desiccated.

2.3. Extraction and isolation of the compounds

The air-dried bulbs (4.0 kg) were powdered and exhaustively extracted with 96% ethanol at room temperature. The filtrates were concentrated under reduced pressure to obtain 380 g of crude extract, which was suspended in water and partitioned with *n*-hexane (Hex), dichloromethane (DCM), and ethyl acetate (EtOAc), affording 90 g, 35 g, and 40 g of respective fractions. The bioactive DCM fraction was subjected to silica gel column chromatography (Hex–EtOAc and EtOAc–MeOH), yielding ten subfractions (DCMF1–DCMF10). Fraction DCMF3 was separated with Hex–DCM (80:20 to 0:100, v/v) and DCM-MeOH gradients (95:5 to 0:100, v/v) to give 8 subfractions. Subsequently, subfraction DCMF3.6 was eluted using a EtOAc-MeOH system (99:1 to 0:100, v/v), to give 5 subfractions. Compound **1** (16 mg) was obtained from DCMF3.6.3 after successive chromatographic separations.

Similarly, fraction DCMF2 was separated using silica gel column chromatography, eluted with a gradient system of Hex-DCM (90:10 to 0:100, v/v), followed by DCM-MeOH (98:2 to 0:100, v/v), resulting in 9 subfractions. Subfraction DCMF2.3 underwent elution of Hex-DCM (80:20 to 30:70, v/v), leading to 5 subfractions. Then, subfraction DCMF2.3.3 was purified to obtain compound **2** (13 mg).

Fraction DCMF4 was further separated with Hex–DCM (80:20 to 0:100, v/v) and DCM-MeOH gradients (98:2 to 0:100, v/v) to give 8 subfractions. Subsequently, subfraction DCMF4.6 was eluted using a EtOAc-MeOH system (98:2 to 0:100, v/v), leading to 5 subfractions. From subfraction DCMF4.6.3, compound **3** (15 mg) was obtained.

2.4. Antifungal activity

The antifungal activity of extracts and isolated compounds was evaluated by the poisoned food technique. Test samples (312.5–10.000 µg/mL) were incorporated into Potato Dextrose Agar (PDA), and 6 mm fungal plugs were inoculated at the center. After incubation at 28 °C for 7 days, colony diameters were measured and the inhibition rate calculated as: Inhibition (%) = (1 − dt/dc) × 100, where dc and dt are the mean diameters of control and treated colonies, respectively. The tested fungi were *Botryosphaeria dothidea* and *Lasiodiplodia theobromae*, important agricultural pathogens in Vietnam [6].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. *In vitro* antifungal activity results

The ethanol crude extract and solvent fractions of *Eleutherine bulbosa* bulbs exhibited dose-dependent antifungal activity against *B. dothidea* and *L. theobromae* (Table 1). Among the tested fractions, the dichloromethane and ethyl acetate extracts demonstrated the strongest inhibition, achieving 100% growth suppression at 5000–10000 µg/mL against both fungal strains. These results notably exceed the efficacy of the positive control (Metiram complex), which required higher concentrations to achieve comparable inhibition. The antifungal potency of *E. bulbosa* extracts, particularly the DCM and EtOAc fractions, aligns with previously reported antimicrobial properties of naphthoquinone-rich plant extracts [1, 5], and highlights their potential as natural antifungal agents in agricultural applications. Hydroxylated and methoxylated naphthoquinone cores, such as in eleutherin and eleutherinol, likely contribute to membrane disruption and reactive oxygen species generation, key mechanisms of fungal inhibition. This structure–activity relationship underscores substituted quinones as effective antifungal scaffolds [5].

3.2. Structure elucidation

The structures of the isolated compounds were elucidated based on their NMR spectroscopic data and confirmed through comparison with previously reported values in the literature

3.2.1. Compound 1

Compound 1 was isolated in the form of an orange powder.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*$_6$**)**, δ_H (ppm): 10.11 (1H, *s*, 10-OH); 10.04 (1H, *s*, 8-OH); 7.20 (1H, *s*, H-6); 6.58 (1H, *d*, *J* = 1.2 Hz, H-9); 6.56 (1H, *d*, *J* = 1.2 Hz, H-7); 6.18 (1H, *s*, H-3), 2.71 (3H, *s*, 5-CH_3); 2.38 (3H, *s*, 2-CH_3).

^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*$_6$), δ_C (ppm): 178.4 (C-4); 163.3 (C-2); 159.1 (C-10); 156.7 (C-8); 156.6 (C-1); 138.5 (C-13); 134.2 (C-5); 124.7 (C-6); 116.1 (C-12); 111.9 (C-3); 107.0 (C-14); 102.9 (C-7); 101.1 (C-9); 22.8 (5-CH_3); 19.4 (2-CH_3).

The ^{1}H-NMR spectrum (600 MHz, DMSO-*d*$_6$, δ_H ppm) of compound **1** displayed two singlets at δ_H 10.04 and 10.11 (each 1H, *s*, phenolic OH). Aromatic signals at δ_H 7.20 (*s*, H-6); 6.58 (*d*, *J* = 1.2 Hz, H-9), and 6.56 (*d*, *J* = 1.2 Hz, H-7), indicating *meta*-coupling, together with an olefinic singlet at δ_H 6.18 (*s*, H-3) and two aromatic methyl groups at δ_H 2.71 and 2.38.

The ^{13}C-NMR spectrum (150 MHz, DMSO-*d*$_6$, δ_C ppm), supported by HSQC data showed 15 carbons, including a lactone carbonyl at δ_C 178.4 and several oxygenated aromatic carbons (δ_C 156.6–163.3). Two methyl carbons appeared at δ_C 22.8 and 19.4. HMBC correlations confirmed the positions of the methyl groups and the overall substitution pattern on the naphthopyranone core. Key correlations included: H-2-CH_3 ↔ C-2, C-3; H-5-CH_3 ↔ C-5, C-6, C-4; H-3 ↔ C-2, C-4; and H-6, H-7, H-9 ↔ neighboring aromatic carbons. The key HMBC correlations are shown in Figure 1.

These data, together with literature [7], identify compound **1** as eleutherinol, a naphthapyrone previously isolated from *Eleutherine bulbosa* and reported to possess antifungal activity against *Candida albicans* and *Aspergillus niger* [5].

3.2.2. Compound 2

Compound 2 was obtained as white needle-shaped crystals.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*$_6$**)**, δ_H (ppm): 9.88 (1H, *br s*, 4-OH); 7.92 (1H, *s*, H-9); 7.69 (1H, *d*, *J* = 7.8 Hz, H-8); 7.49 (1H, *t*, *J* = 8.1 Hz, H-7); 7.13 (1H, *d*, *J* = 7.2 Hz, H-6); 5.78 (1H, *m*, H-3), 4.07 (3H, *s*, H-15); 1.66 (3H, *d*, *J* = 6.6 Hz, H-14).

^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*$_6$), δ_C (ppm): 169.6 (C-1); 156.2 (C-5); 148.6 (C-4); 136.8 (C-13); 127.5 (C-11); 127.2 (C-10); 125.0 (C-7); 122.7 (C-8); 117.0 (C-9); 115.7 (C-12); 106.8 (C-6); 76.7 (C-3); 56.4 (C-15); 18.9 (C-14).

The ^{1}H -NMR spectrum (DMSO-*d*$_6$, 600 MHz; δ_H ppm) of compound **2** showed a downfield singlet at δ_H 9.88 (1H, *br s*, 4-OH), aromatic protons at δ_H 7.92 (*s*, H-9), 7.69 (*d*, *J* = 7.8 Hz, H-8), 7.49 (*t*, *J* = 8.1 Hz, H-7), and 7.13 (*d*, *J* = 7.2 Hz, H-6), consistent with a 1,2,4-trisubstituted ring. Additional signals included a deshielded methine at δ_H 5.78 (H-3), a methoxy singlet at δ_H 4.07, H_3-15), and a methyl doublet at δ_H 1.66, H_3-14)

The ^{13}C-NMR spectrum (DMSO-*d*$_6$, 150 MHz), supported by HSQC correlations, displayed 14 carbons, including a conjugated carbonyl at δ_C 169.6, oxygenated aromatic carbons (δ_C 148.6–156.2), a downfield methine at δ_C 76.7, and characteristic methoxy and methyl signals at δ_C 56.4 and 18.9, respectively.

HMBC correlations supported the structural assignments, notably: H-15 (OCH_3) ↔ C-6, C-12 and H-14 (CH_3) ↔ C-3, C-11. The key HMBC correlations are shown in Figure 1. These data confirm the presence of a fused tetrahydrofuran ring on a naphthalene scaffold with methoxy and methyl substitutions.

Comparison with literature [8] identified compound 2 as eleutherol, a tetrahydrofuran-containing naphthalene derivative from *Eleutherine* species. The presence of eleutherol in the active fraction may partly

explain the observed antifungal and antioxidant activities, since this compound has been previously reported to exhibit antibacterial and anticoagulant effects [9]. Recent studies showed that eleutherol strengthens antioxidant defenses and reduces oxidative stress in a murine malaria model [10].

3.2.3. Compound 3

The isolated compound 3 was obtained as an orange powder.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6**)**, δ_H (ppm): 13.20 (1H, *s*, 1-OH); 10.25 (1H, *s*, 2-OH); 7.87 (1H, *t*, *J* = 8.4 Hz, H-5); 7.81 (1H, *dd*, *J* = 7.8 and 1.2 Hz, H-6); 7.59 (1H, *d*, *J* = 7.8 Hz, H-7); 7.53 (1H, *d*, *J* = 0.6 Hz, H-4), 3.98 (3H, *s*, 8-OCH_3); 2.27 (3H, *s*, 3-CH_3).

^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6), δ_C (ppm): 188.3 (C-9); 180.8 (C-10); 160.5 (C-8); 150.4 (C-1); 149.5 (C-2); 136.3 (C-11); 135.5 (C-3); 130.9 (C-6); 122.4 (C-14); 121.8 (C-4); 119.9 (C-12); 119.1 (C-5); 118.8 (C-13); 115.3 (C-7); 56.5 (8-OCH_3); 16.3 (3-CH_3).

The ^{1}H-NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d_6) of compound **3** showed two downfield singlets at δ_H 13.20 (chelated OH) and 10.25 (phenolic OH), three aromatic protons in 1,2,3-substituted ring between δ_H 7.59 – 7.87, one aromatic proton at 7.53 (1H, *d*, *J* = 0.6 Hz) and singlets at δ_H 3.98 (OCH_3) and 2.27 (CH_3).

The ^{13}C-NMR spectrum (150 MHz, DMSO-d_6) displayed 16 signals, including two ketone carbonyls at δ_C 188.3 and 180.8, and several aromatic carbons between δ_C 115.3 - 160.5. The methoxy and methyl carbons resonated at δ_C 56.5 and 16.3, respectively. HMBC correlations confirmed key structural features: the methoxy proton correlated with C-7 and C-12, while the methyl proton showed correlations to C-2 and C-4. The key HMBC correlations are shown in Figure 1.

Based on these data and literature, compound 3 was identified as 1,2-dihydroxy-8-methoxy-3-methylanthraquinone, an anthraquinone derivative reported from *Eleutherine* species. Mahabusarakam et al. (2010) reported that 1,2-dihydroxy-8-methoxy-3-methylanthraquinone, together with other anthraquinones isolated from *Eleutherine americana*, exhibited antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*. Our results are consistent with this observation, as the presence of 1,2-dihydroxy-8-methoxy-3-methylanthraquinone in the active fraction may contribute to the pronounced antifungal activity observed in this study, further supporting the pharmacological relevance of this compound [11].

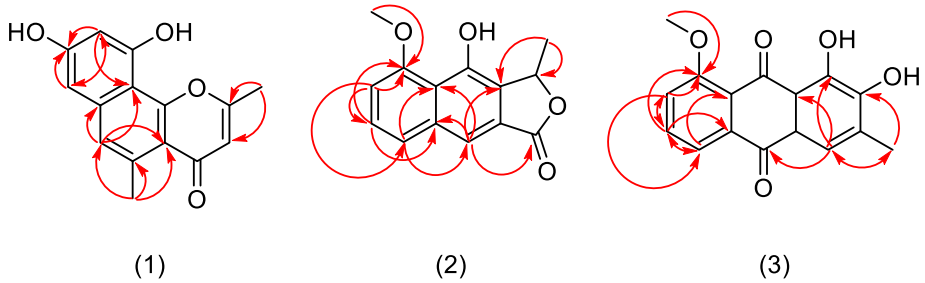


Figure 1. The key HMBC correlations of compounds **1-3**

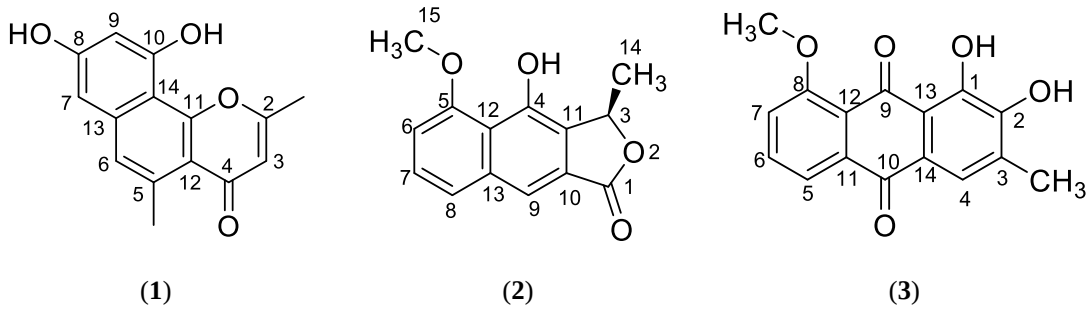


Figure 2. Chemical structures of compounds **1**–**3** isolated from *Eleutherine bulbosa* bulbs

Three compounds, designated as **1**–**3**, were isolated and identified from the bulbs of *Eleutherine bulbosa*. Their structures were elucidated as eleutherinol (**1**), eleutherol (**2**), and 1,2-dihydroxy-8-methoxy-3-

methylanthraquinone (**3**), based on detailed NMR spectroscopic analysis and comparison with previously reported data (Figure 2).

Table 1. The percentage of inhibition of different extracts

Extracts and isolated compounds		**The percentage of inhibition at different concentrations** (%)						
Extracts (µg/mL)		**0**	**312.5**	**625**	**1250**	**2500**	**5000**	**10000**
Crude extract	*B. dothidea*	0.00±0.00^{f}	29.03±3.20^{e}	33.96±4.84^{de}	40.76±3.50^{cd}	51.47±5.91^{c}	74.03±4.86^{b}	100.00±0.00^{a}
	L. theobromae	0.00±0.00^{e}	94.57±0.95^{d}	96.13±1.20^{cd}	96.92±1.10^{bcd}	98.37±1.41^{abc}	99.17±1.44^{ab}	100.00±0.00^{a}
n-Hexane extract	*B. dothidea*	0.00±0.00^{f}	18.30±2.38^{e}	39.13±2.12^{d}	42.42±2.57^{d}	59.05±4.65^{c}	69.84±4.06^{b}	80.64±4.79^{a}
	L. theobromae	0.00±0.00^{c}	94.69±2.10^{b}	95.97±0.45^{b}	97.20±2.45^{ab}	100.00±0.00^{a}	100.00±0.00^{a}	100.00±0.00^{a}
DCM extract	***B. dothidea***	**0.00±0.00^{c}**	**94.69±2.10^{b}**	**100.00±0.00^{a}**	**100.00±0.00^{a}**	**100.00±0.00^{a}**	**100.00±0.00^{a}**	**100.00±0.00^{a}**
	L. theobromae	**0.00±0.00^{c}**	**96.82±1.58^{b}**	**97.65±0.17^{ab}**	**97.65±0.17^{ab}**	**98.37±1.41^{ab}**	**99.17±1.44^{ab}**	**100.00±0.00^{a}**
EtOAc extract	*B. dothidea*	0.00±0.00^{c}	96.89±1.44^{b}	96.89±1.44^{b}	97.69±0.12^{ab}	99.21±1.37^{ab}	100.00±0.00^{a}	100.00±0.00^{a}
	L. theobromae	0.00±0.00^{e}	93.00±2.59^{d}	94.58±1.51^{cd}	95.38±0.24^{bcd}	96.89±1.44^{abc}	98.48±1.32^{ab}	100.00±0.00^{a}
Positive control (µg/mL)								
Commercial antifungal (Metiram complex)	*B. dothidea*	0.00±0.00^{e}	25.60±8.50^{d}	65.65±4.70^{c}	81.37±7.37^{b}	97.49±0.16^{a}	100.00±0.00^{a}	100.00±0.00^{a}
	L. theobromae	0.00±0.00^{g}	17.11±4.47^{f}	25.69±2.30^{e}	46.84±5.05^{d}	57.89±1.86^{c}	79.60±3.23^{b}	100.00±0.00^{a}

4. CONCLUSIONS

Three compounds - eleutherinol (**1**), eleutherol (**2**), and 1,2-dihydroxy-8-methoxy-3-methylanthraquinone (**3**) - were isolated from the dichloromethane extract of *Eleutherine bulbosa* bulbs. The dichloromethane extract strongly inhibited *Botryosphaeria dothidea* (94.69%) and *Lasiodiplodia theobromae* (96.82%) at 312.5 µg/mL, highlighting *E. bulbosa* as a promising source of antifungal agents for plant disease management and postharvest protection. Further *in vivo* studies are needed to confirm their efficacy, and future work should also explore the antibacterial potential of the isolated compounds.

Acknowledgement: This study is partially funded by Can Tho University. Code: T2025-17.

REFERENCES

1. Kamarudin A.A., Sayuti N.H., Saad N., Razak N.A.A. and Esa N.M. - *Eleutherine bulbosa* (Mill.) Urb.Bulb: Review of the pharmacological activities and its prospects for application, Int. J. Mol. Sci. **22**(13) (2021) 1-20. doi:10.3390/ijms22136747.
2. Indah Y. N., Ilham R. S., Zidni H., Alwi R., Endah P., Dewi D., Mochammad A. H.- Antibacterial and antioxidant activities of *Eleutherine americana* (Aubl.) Merr. leaves extract growing in different cultivation sites, RJPT **17**(11) (2024) 5597-5604. doi: 10.52711/0974-360X.2024.00854.
3. Alves T.M., Kloos H., Zani C.L.- Eleutherinone, a novel fungitoxic naphthoquinone from *Eleutherine bulbosa* (Iridaceae), Mem Inst Oswaldo Cruz. **98**(5) (2003) 709-712. doi: 10.1590/s0074-02762003000500021.
4. Sirirak T., and Voravuthikunchai, S. P. -. *Eleutherine americana:* A candidate for the control of Campylobacter species, Poultry Science **90** (4) (2011) 791-796. doi:10.3382/ps.2010-01166.
5. Nguyen T. H. V., Do T. N. Q., Nguyen T. H., Le T. L., Luu T. A., Nguyen V. H. - Study on antibiotics activity *in vitro* and treatment effects in place in the experimental burns of EB product isolated from the rhizome of *Eleutherine bulbosa*, Academia Journal of Biology **36** (1) (2014) 81-87. doi: 10.15625/0866-7160/v36n1.4523.

6. Gakuubi M.M., Maina A.W., Wagacha J.M.- Antifungal activity of essential oil of *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh. against selected *Fusarium* spp. Int J Microbiol (2017) 8761610. doi: 10.1155/2017/8761610.
7. Han A.R., Min H.Y., Nam J.W., Lee N.Y., Wiryawan A., Suprapto W.., Lee S.K., Lee K.R., Seo E.K.- Identification of a new naphthalene and its derivatives from the bulb of *Eleutherine americana* with inhibitory activity on lipopolysaccharide-induced nitric oxide production, Chem Pharm Bull (Tokyo) **56**(9) (2008) 1314-1326. doi: 10.1248/cpb.56.1314. PMID: 18758108.
8. Chen D-L, Hu M-G, Liu Y-Y, Li R-T, Yu M, Xu X-D, Ma G-X. - New naphthalene derivatives from the bulbs of *Eleutherine americana* with their protective effect on the Injury of HUVECs, Molecules **23**(9) (2018) 2111. doi: 10.3390/molecules23092111.
9. Bianchi C. and Ceriotti G. - Chemical and pharmacological investigations of constituents of *Eleutherine bulbosa* (Miller) Urb. (*Iridaceae*), Journal of Pharmaceutical Sciences, **64**(8) (1975) 1305–1308. doi: 10.1002/jps.2600640809.
10. Gomes A. R. Q., Cruz J. N., Castro A. L. G., Cordovil Brigido H. P., Varela E. L. P., Vale V. V., Carneiro L. A., Ferreira G. G., Percario S. and Dolabela M. F. - Participation of oxidative stress in the activity of *Eleutherine plicata* against *Plasmodium berghei*-infected mice, Molecules **28**(14) (2023) 5557. doi: 10.3390/molecules28145557.
11. Wilawan M., Chulida H. Suda C., Supayang P. V., Ifesan B. O. - Naphthoquinones, anthraquinones and naphthalene derivatives from the bulbs of *Eleutherine americana*, Planta Medica **76**(4) (2010) 345–349. doi: 10.1055/s-0029-1186143.

DOI: 10.15625/vap.2025.0137

Thiết kế dẫn chất matrine mới ức chế dòng tế bào ung thư qua cơ chế EGFR bằng phương pháp *in silico* từ thảo dược

Phạm Ngọc Khánh Phương[1], Nguyễn Lê Hoàng Sơn[2], Vũ Lê Hà[2], Trần Thị Vân Anh[1], Nguyễn Thị Ngọc Phượng[2], Phạm Văn Tất[2,*]

[1]Khoa Dược, Trường Đại học Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh (HUTECH), Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

[2]Viện Đào tạo và Nghiên cứu Dược, Trường Đại học Bình Dương, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

*Email: *pvtat@bdu.edu.vn*

1. GIỚI THIỆU

Ung thư phổi là một trong những bệnh lý ác tính phổ biến và nguy hiểm nhất trên toàn cầu, với tỷ lệ mắc mới và tử vong luôn ở mức cao. Theo thống kê của Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC), trong năm 2022 có khoảng 2,5 triệu ca ung thư phổi được chẩn đoán và hơn 1,8 triệu ca tử vong, chiếm tỷ lệ lớn trong tổng số tử vong do ung thư [1]. Mặc dù các tiến bộ y học như phẫu thuật, xạ trị, hóa trị và liệu pháp nhắm trúng đích đã góp phần cải thiện tiên lượng bệnh, tuy nhiên tình trạng kháng thuốc và tỷ lệ tái phát cao vẫn là những thách thức lớn trong điều trị lâm sàng [2, 3]. Do đó, việc phát triển các hợp chất mới có khả năng ức chế chọn lọc tế bào ung thư phổi, đồng thời hạn chế độc tính đối với tế bào bình thường, là nhu cầu cấp thiết trong nghiên cứu dược lý hiện nay.

Trong số các hoạt chất tự nhiên tiềm năng, matrine – một alkaloid được phân lập từ cây Khổ sâm (*Sophora flavescens* Ait.) – đã cho thấy hiệu quả chống ung thư thông qua nhiều cơ chế như cảm ứng apoptosis, ức chế tăng sinh và di căn [4]. Thụ thể yếu tố tăng trưởng biểu bì (Epidermal Growth Factor Receptor – EGFR) là một kinase xuyên màng thuộc họ ErbB, đóng vai trò trung tâm trong việc kích hoạt các con đường tín hiệu nội bào như RAS/RAF/MEK/ERK và PI3K/AKT/mTOR, vốn chịu trách nhiệm cho quá trình tăng sinh, sống sót và di căn của tế bào. Ở bệnh nhân ung thư phổi không tế bào nhỏ (Non-Small Cell Lung Cancer – NSCLC), các đột biến hoạt hóa trong vùng kinase của gen EGFR (đặc biệt tại exon 19 và 21) làm tăng hoạt tính phosphoryl hóa tự thân, dẫn đến kích hoạt liên tục các con đường truyền tín hiệu tăng trưởng, bất chấp sự có mặt của ligand [5, 6]. Sự hoạt hóa bất thường hoặc đột biến của EGFR đã được chứng minh là liên quan chặt chẽ đến sự phát triển và tiến triển của nhiều loại ung thư, đặc biệt là ung thư phổi không tế bào nhỏ [7]. Do đó, việc phát triển các hợp chất có khả năng ức chế hoạt tính kinase của EGFR đã trở thành một hướng nghiên cứu trọng tâm trong phát triển thuốc chống ung thư nhắm trúng đích. Các hợp chất có giá trị IC_{50} thấp thể hiện tiềm năng ức chế mạnh, cho thấy hiệu quả cao trong việc ngăn chặn tín hiệu truyền qua EGFR và ức chế tăng sinh tế bào ung thư [8]. Do đó, các hợp chất ức chế EGFR (EGFR inhibitors) có khả năng giảm phosphoryl hóa EGFR, từ đó ngăn chặn truyền tín hiệu tăng sinh và thúc đẩy quá trình chết tế bào theo chương trình (apoptosis). Nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng các phân tử có giá trị IC_{50} thấp đối với EGFR thể hiện hiệu lực cao trong việc ức chế tăng trưởng dòng tế bào NSCLC mang đột biến EGFR, đặc biệt là các dòng H1975, HCC827 và PC9 [7, 8]. Do vậy, khả năng ức chế EGFR là một chỉ dấu dược lý quan trọng phản ánh tiềm năng chống ung thư của các hợp chất mới trong điều trị NSCLC.

Tuy nhiên, đến nay vẫn còn rất ít nghiên cứu làm rõ tác dụng của matrine trên dòng ung thư phổi tế bào nhỏ (NSCLC), vốn là thể bệnh có tiên lượng rất xấu. Trong bối cảnh đó, các công cụ *in silico* như mô hình hóa mối quan hệ cấu trúc – hoạt tính (QSAR) và mô phỏng docking phân tử đã được chứng minh là có hiệu quả trong việc sàng lọc và thiết kế thuốc, giúp tiết kiệm thời gian và chi phí so với các phương pháp truyền thống [9, 10].

Xuất phát từ những cơ sở trên, chúng tôi thực hiện nghiên cứu với mục tiêu phát triển các dẫn chất mới của matrine từ Khổ sâm (*Sophora flavescens* Ait.) có khả năng ức chế dòng tế bào ung thư phổi NSCLC sử dụng phương pháp *in silico*. Nghiên cứu sử dụng mô hình QSAR kết hợp với mô phỏng docking và ADMET

để sàng lọc các dẫn xuất matrine tiềm năng có hoạt tính sinh học cao hơn, làm cơ sở định hướng cho các nghiên cứu *in vitro* tiền lâm sàng tiếp theo, góp phần rút ngắn thời gian phát triển thuốc và mở ra hướng ứng dụng mới trong điều trị ung thư phổi.

2. DỮ LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Chuẩn bị dữ liệu

Quá trình chuẩn bị dữ liệu là bước đầu tiên và quan trọng trong xây dựng mô hình $QSAR_{GA\text{-}MLR}$ nhằm dự báo hiệu quả ức chế NSCLC. Dữ liệu của 287 hợp chất được thu thập từ cơ sở ChEMBL [12], tập trung vào các hợp chất có hoạt tính IC_{50} ức chế EGFR. Chỉ lựa chọn các dữ liệu thực nghiệm giá trị IC_{50} (nM) dạng số và rõ ràng mới được giữ lại. Cấu trúc SMILES được dùng để tính toán các mô tả phân tử bằng phần mềm PaDEL-Descriptor [13], bao gồm các mô tả topo học, điện tử, hóa lý. Dữ liệu bộ mô tả cấu trúc phân tử được làm sạch bằng cách loại bỏ bộ mô tả không biến thiên, thiếu giá trị, hoặc có tương quan cao ($|r| > 0,9$), sau đó chuẩn hóa bằng Z-score. Tập dữ liệu được chia thành training set (80%) và test set (20%).

2.2. Phương pháp tính toán

2.2.1. Xây dựng mô hình QSAR

Mô hình $QSAR_{GA\text{-}MLR}$ được xây dựng qua các bước: (1) Thu thập dữ liệu gồm 287 hợp chất từ cơ sở ChEMBL [12], sàng lọc các hợp chất có hoạt tính IC_{50} trên EGFR; chuyển IC_{50} sang $pIC_{50} = -\log(IC_{50})$. (2) Tính toán mô tả phân tử từ dữ liệu SMILES bằng phần mềm PaDEL-Descriptor [13], bao gồm các mô tả hóa lý, topo học; dữ liệu được làm sạch và chuẩn hóa bằng Z-score. (3) Chia dữ liệu thành tập huấn luyện (80%) và kiểm tra (20%). (4) Chọn biến bằng thuật toán di truyền (GA) mô phỏng quá trình tiến hóa [14] nhằm chọn ra các mô tả quan trọng. (5) Xây dựng mô hình hồi quy tuyến tính đa biến (MLR) với các biến đã chọn. (6) Đánh giá mô hình thông qua R^2, Q^2_{LOO}, RMSE hoặc MAE. Phương pháp này giúp loại bỏ mô tả dư thừa, tăng độ chính xác và khả năng giải thích sinh học trong dự báo hoạt tính chống NSCLC.

2.2.2. Tính toán dược động học

Tính toán ADMET (hấp thu, phân bố, chuyển hóa, thải trừ và độc tính) là bước quan trọng trong thiết kế thuốc, giúp đánh giá sớm đặc tính dược động học của các hợp chất. Các thông số ADMET như tính thấm qua ruột (Caco-2), qua hàng rào máu não (BBB), khả năng tương tác với enzym CYP450, độc tính gan và độc tính tế bào thường được dự đoán bằng các công cụ *in silico* như ADMETlab 2.0, dựa trên cấu trúc phân tử [16]. Để hỗ trợ sàng lọc hợp chất tiềm năng, quy tắc Lipinski (Lipinski's Rule of Five) đề xuất rằng một hợp chất hấp thu tốt qua đường uống thường thỏa mãn ít nhất 4/5 tiêu chí: (i) trọng lượng phân tử ≤ 500 Da, (ii) LogP ≤ 5, (iii) số nhóm cho hydrogen ≤ 5, (iv) số nhóm nhận hydrogen ≤ 10, và (v) số vòng xoay tự do ≤ 10 (bổ sung từ quy tắc Veber) [17, 18]. Việc tuân thủ các nguyên tắc này giúp tăng khả năng thành công trong phát triển thuốc.

2.2.3. Tính toán docking phân tử

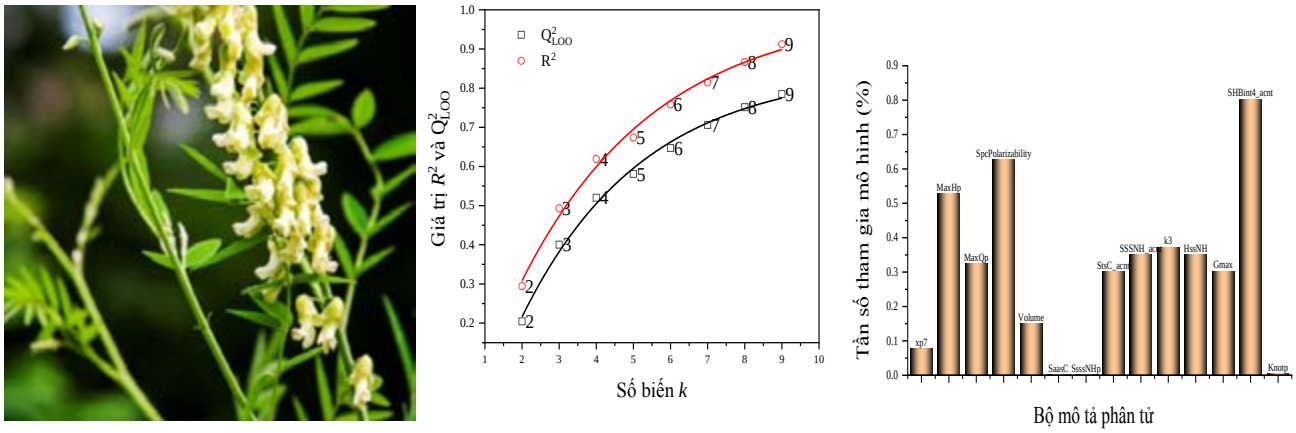
Phương pháp tính toán docking được sử dụng rộng rãi trong thiết kế thuốc dựa trên cấu trúc. Phương pháp docking sử dụng MOE cho phép mô phỏng sự gắn kết giữa ligand và protein thông qua các bước: chuẩn hóa cấu trúc phân tử, xác định vị trí gắn (binding site) trên protein đích PDB ID 5WB7 [15] được lựa chọn từ cơ sở dữ liệu PDB. Tính toán docking tìm kiếm các tư thế gắn (pose) tối ưu của ligand, và tính toán năng lượng liên kết bằng các hàm chấm điểm như London dG hoặc GBVI/WSA dG. Quá trình docking cứng (rigid) và mềm (flexible) được hộ trợ bởi MOE, giúp đánh giá ái lực liên kết và định hướng phân tử hiệu quả [19,20]. Trạng thái điểm năng lượng âm lớn nhất được giữ lại 5 pose tốt nhất/ligand. Thực hiện các tính toán docking cần quá trình xử lý tiền docking với sự hỗ trợ MOE được tích hợp các công cụ như chuẩn hóa proton hóa, tối ưu hình học, loại bỏ nước, và xây dựng mô hình tương tác chi tiết giữa ligand - protein.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xây dựng mô hình QSAR

Dữ liệu 97 hợp chất đã sàng lọc từ 287 hợp chất có hoạt tính pIC_{50} chống ung thư phổi không tế bào nhỏ (NSCLC) được thu thập từ cơ sở dữ liệu ChemBL [12], tập trung vào các mục tiêu phân tử liên quan như

EGFR. Các giá trị IC_{50} được chuyển đổi sang dạng $pIC_{50} = -\log_{10}(IC_{50})$ để sử dụng làm biến phụ thuộc trong mô hình QSAR. Cấu trúc các hợp chất được thu thập dưới dạng SMILES và được tính toán các mô tả phân tử bằng PaDEL-Descriptor. Các bước xử lý dữ liệu bao gồm loại bỏ mô tả không biến thiên, mô tả có giá trị thiếu hoặc tương quan cao ($|r| > 0,9$), và chuẩn hóa theo Z-score. Tập dữ liệu được chia thành tập huấn luyện (80%) và kiểm tra (20%). Thuật toán di truyền (Genetic Algorithm – GA) được sử dụng để chọn lọc tập con tối ưu các mô tả phân tử có ảnh hưởng lớn nhất đến pIC_{50}. Các mô tả được chọn sẽ được sử dụng để xây dựng mô hình hồi quy tuyến tính đa biến (Multiple Linear Regression – MLR), tạo thành mô hình $QSAR_{GA\text{-}MLR}$. Cuối cùng, mô hình được đánh giá bằng các chỉ số thống kê như R^2 (huấn luyện), Q^2_{LOO} (cross-validation), RMSE, MAE và R^2_pred (external validation) nhằm đảm bảo tính chính xác và khả năng dự đoán của mô hình.



a) b) c)

Hình 1. Đóng góp của các bộ mô tả cấu trúc phân tử và tương quan giữa các giá trị pIC_{50} thực nghiệm và dự báo của các nhóm luyện và nhóm kiểm tra; a) Cây Khổ sâm *Sophora flavescens* Ait.); b) Thay đổi R^2 và Q^2_{LOO} theo số biết *k*; c) Tần số xuất hiện đóng góp của các bộ mô tả

Phương trình $QSAR_{GA\text{-}MLR}$ được thành lập từ 250 bộ mô tả phân tử khác nhau với tự kết hợp của giải thuật di truyền và thuật toán hồi quy tuyến tính đa tham số.

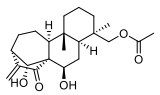
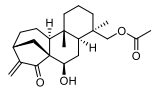
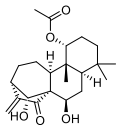
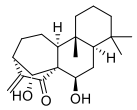
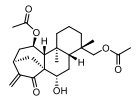
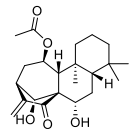
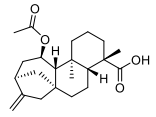
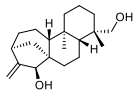
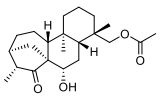
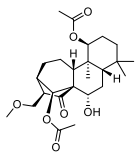
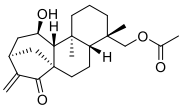
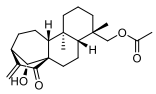
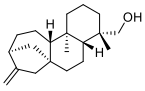
$$pIC_{50} = 7.209 - 4.189\times x_1 + 12.0276\times x_2 + 0.2704\times x_3 - 1.5539\times x_4 + 0.8747\times x_5 - 0.1143\times x_6 - 0.111\times x_7 \quad (1)$$

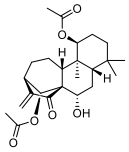
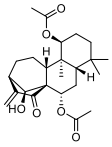
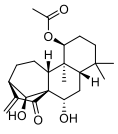
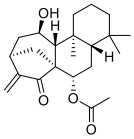
Với các bộ mô tả phân tử tương ứng x_1: MaxHp; x_2: SpcPolarizability; x_3: StsC_acnt; x_4: SssNH_acnt; x_5: HssNH; x_6: Gmax; x_7: SHBint4_Acnt. Tất cả các bộ mô tả phân tử được chọn là các bộ mô tả có khả năng đóng góp lớn và đáp ứng yêu cầu thống kê với giá trị $P < 0,05$ ở mức tin cậy 95%, giá trị F = 19,820, Q^2_{LOO} = 0,628, sai số của nhóm luyện MAE_{tr} = 0,092 và nhóm đánh giá MAE_{CV} = 0,105. Mô hình này đáp ứng yêu cầu dự đoán và có thể sử dụng để dự đoán các hợp chất nằm ngoài nhóm luyện.

Các thông tin quan trọng nhận được từ mô hình $QSAR_{GA\text{-}MLR}$ mô tả các Hình 1a, 1b và 1c đã mô tả cây Khổ sâm (*Sophora flavescens* Ait.) được dùng trong nghiên cứu đã được chứng minh khả năng dự đoán hoạt tính sinh học (pIC_{50}) của các dẫn xuất matrine đối với dòng tế bào ung thư phổi không tế bào nhỏ (NSCLC). Hình 1b thể hiện đồ thị R^2 và Q^2_{LOO} thay đổi theo số lượng biến. Khi số lượng biến tăng từ 1 đến 10, giá trị R^2 và Q^2_{LOO} tăng dần và dần đạt ngưỡng ổn định từ 7 biến trở đi, cho thấy mô hình đã tối ưu hóa tốt và có khả năng dự đoán. Tại ngưỡng 7-8 biến, sự chênh lệch giữa R^2 và Q^2_{LOO} thấp, chứng minh tính cân bằng giữa khả năng huấn luyện và dự đoán của mô hình. Hình 1c thể hiện mức độ quan trọng của biến trong thuật toán di truyền. Các biến có tần số xuất hiện cao chứng tỏ vai trò quyết định trong việc mô hình hóa mối quan hệ giữa cấu trúc hóa học và hoạt tính sinh học.

Các kết quả trong Hình 1 chứng minh rằng mô hình $QSAR_{GA\text{-}MLR}$ được xây dựng có hiệu quả cao, ổn định và đáng tin cậy trong việc sàng lọc các dẫn xuất matrine tiềm năng. Các chỉ số thống kê R^2 và Q^2_{LOO} tốt, kết hợp với lựa chọn biến hợp lý và tương quan mạnh giữa giá trị dự đoán và thực nghiệm, khẳng định mô hình này là một công cụ hữu hiệu hỗ trợ thiết kế thuốc theo hướng *in silico*.

Bảng 1. Kết quả dự báo hoạt tính pIC_{50} của 17 hợp chất matrine trong cây Khổ sâm (*Sophora flavescens* Ait.) đã được xác định từ ngân hàng cơ sở dữ liệu [11] sử dụng mô hình $QSAR_{GA\text{-}MLR}$.

Hợp chất	Cấu trúc các matrine	MaxHp	SpcPolarizability	Gmax	SHBint4_Acnt	$pIC_{50,}$cal
1		0,210	0,062	12,678	3,000	5,291
2		0,210	0,064	12,627	1,000	5,541
3		0,210	0,060	12,673	3,000	5,276
4		0,210	0,068	12,532	3,000	5,381
5		0,210	0,059	12,848	1,000	5,462
6		0,210	0,061	12,753	3,000	5,274
7		0,229	0,063	12,203	0,000	5,613
8		0,210	0,076	10,513	0,000	6,035
9		0,210	0,068	12,727	1,000	5,579
10		0,210	0,068	14,103	1,000	5,429
11		0,210	0,061	12,602	0,000	5,622
12		0,210	0,062	12,627	1,000	5,518
13		0,209	0,076	10,057	0,000	6,090

14		0,210	0,056	13,023	1,000	5,398
15		0,210	0,056	13,023	1,000	5,408
16		0,210	0,060	12,673	3,000	5,265
17		0,210	0,062	12,857	0,000	5,601

Bảng 1 trình bày kết quả dự báo giá trị pIC_{50} (logarit nghịch đảo của nồng độ ức chế bán phần) của 17 hợp chất matrine được phân lập từ cây Khổ sâm (*Sophora flavescens* Ait.) bằng mô hình hồi quy tuyến tính đa biến tích hợp thuật toán di truyền ($QSAR_{GA-MLR}$). Mô hình này sử dụng bốn thông số mô tả phân tử chính gồm MaxHp: Mật độ cao nhất của các nguyên tử kỵ nước trong phân tử – phản ánh độ ưa lipid, ảnh hưởng đến khả năng tương tác với đích sinh học. SpcPolarizability: Độ phân cực chuyên biệt – mô tả khả năng phân tử biến dạng điện tử, liên quan đến ái lực với receptor. Gmax: Chỉ số độ cong điện tử toàn phân tử – phản ánh khả năng tương tác điện tích. SHBint4_Acnt: Số lượng nguyên tử có khả năng hình thành liên kết hydro nội tại trong phạm vi topological nhất định – liên quan đến cấu trúc bền và tính chọn lọc. Giá trị pIC_{50},dự đoán dao động từ 5,26 (Hợp chất 16) đến 6,09 (Hợp chất 13). Theo thang đo pIC_{50}, các hợp chất có pIC_{50} > 6 được xem là có hoạt tính sinh học tiềm năng như Hợp chất 13 (6,090) và Hợp chất 8 (6,035). Kết quả cho thấy mô hình $QSAR_{GA-MLR}$ có khả năng phân biệt được mức độ hoạt tính sinh học giữa các dẫn xuất matrine dựa trên các mô tả cấu trúc hợp lý. Các hợp chất 13 và 8 nổi bật về hoạt tính pIC_{50} và đặc điểm phân tử thuận lợi như độ phân cực cao, Gmax thấp và không hình thành liên kết hydro nội tại. Những hợp chất này được ưu tiên chọn lựa để tiếp tục phát triển hợp chất mới và đánh giá bằng mô phỏng docking hoặc thử nghiệm *in vitro*. Mô hình $QSAR_{GA-MLR}$ không chỉ hỗ trợ sàng lọc ảo nhanh chóng mà còn giúp rút ngắn quá trình tối ưu hóa cấu trúc hóa học trong phát triển thuốc từ dược liệu.

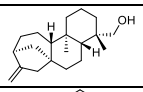
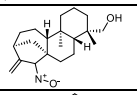
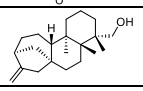
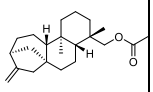
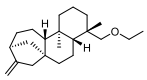
3.2. Thiết kế các phân tử mới

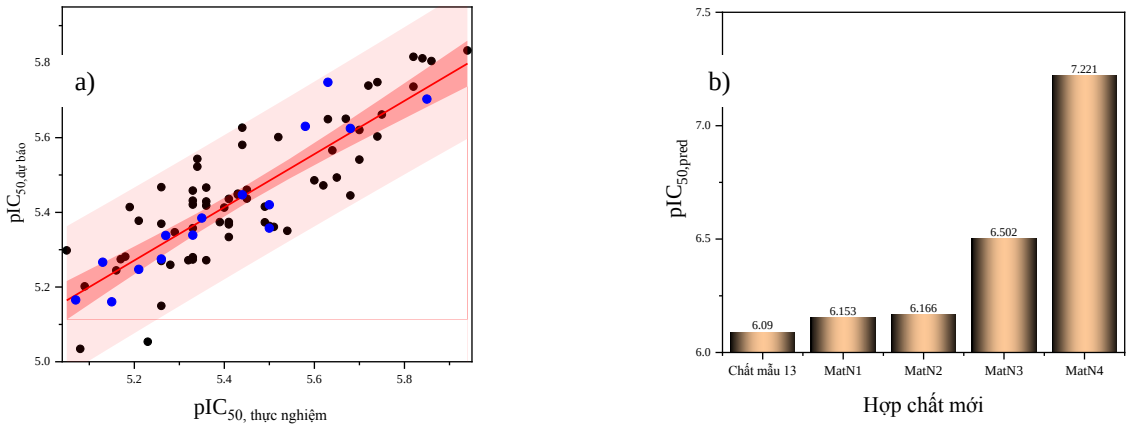
Dựa trên hợp chất matrine có hoạt tính cao nhất (hợp chất 13, pIC_{50} = 6,090) đã được xác định trong Bảng 1, một số biến đổi cấu trúc đã được thực hiện nhằm mục tiêu cải thiện hoạt tính sinh học. Các chiến lược biến đổi bao gồm: biến đổi nhóm chức (ví dụ chuyển N-lactam thành N-oxide, ester hóa nhóm OH, alkyl hóa), hoặc gắn thêm nhóm thế tại các vị trí chức năng quan trọng trên khung matrine. Những cấu trúc mới thu được sau biến đổi đã được tính toán các mô tả phân tử quan trọng như: MaxHp (mật độ kỵ nước cao nhất), SpcPolarizability (độ phân cực chuyên biệt), SssNH_acnt và HssNH (liên quan đến nhóm amin có thể tạo liên kết hydro), Gmax (đặc trưng độ cong điện tử toàn phân tử), và cuối cùng là giá trị pIC_{50} được dự báo thông qua mô hình $QSAR_{GA-MLR}$ đã huấn luyện trước đó. Kết quả được tổng hợp trong Bảng 2 dưới đây nhằm so sánh mức độ ảnh hưởng của từng biến đổi hóa học lên hoạt tính sinh học ức chế dự đoán.

Bảng 2 trình bày kết quả dự báo hoạt tính sinh học (pIC_{50}) của một số dẫn xuất matrine được thiết kế từ hợp chất mẫu 13, vốn là hợp chất có hoạt tính cao nhất trong tập hợp ban đầu (pIC_{50} = 6,090). Các biến đổi được thực hiện nhằm tối ưu hóa đặc tính phân tử và tăng cường hoạt tính ức chế mục tiêu. Các thông số mô tả phân tử bao gồm MaxHp, SpcPolarizability, SssNH_acnt, HssNH, Gmax, cùng giá trị pIC_{50} được dự đoán từ mô hình $QSAR_{GA-MLR}$. Ảnh hưởng của các biến đổi hóa học đến hoạt tính sinh học được thể hiện khi thay

đổi N-lactam → N-oxide: việc oxy hóa nguyên tử nitơ trong vòng lactam dẫn đến sự tăng nhẹ trong MaxHp (0,216) và SpcPolarizability (0,083), đồng thời xuất hiện nhóm donor hydro (HssNH = 1,781).

Bảng 2. Biến đổi cấu trúc hóa học của hợp chất 13 trong Bảng 1, lên hoạt tính sinh học pIC_{50}.

TT	Biến đổi chính	Cấu trúc mới	MaxHp	SpcPolarizability	SssNH_acnt	HssNH	Gmax	$pIC_{50,cal}$
1	Chất mẫu 13		0,209	0,075	0,000	0,000	10,057	6,090
MatN1	N-lactam → N-oxide		0,216	0,083	1,000	1,781	10,103	6,153
MatN2	Gắn CH_3 tại C13		0,209	0,083	0,000	0,000	10,222	6,166
MatN3	Nhóm OH → ester hóa với CH_3COOH		0,058	0,070	0,000	0,000	11,404	6,502
MatN4	Nhóm OH → OCH_2CH_3		0,057	0,077	0,000	0,000	5,969	7,221



Hình 2. Khả năng dự báo của mô hình $QSAR_{GA\text{-}MLR}$ đối với nhóm luyện, nhóm kiểm tra và hợp chất mới thiết kế: a) Sự tương quan giữa pIC_{50} thực nghiệm và dự đoán; b) So sánh giá trị pIC_{50} của chất mới với chất mẫu

Hình 2a là biểu diễn sự tương quan giữa giá trị pIC_{50} thực nghiệm và giá trị pIC_{50} dự đoán từ mô hình $QSAR_{GA\text{-}MLR}$. Các điểm dữ liệu phân bố xung quanh đường chéo cho thấy độ tương hợp cao giữa giá trị thực nghiệm và giá trị dự đoán. Không có điểm ngoại lai rõ rệt, cho thấy mô hình không bị ảnh hưởng bởi nhiễu và có tính khái quát tốt. Các kết quả dự báo cho tập luyện và tập kiểm tra đều nằm trong vùng giới hạn tin cậy 95%. Kết quả là pIC_{50} tăng lên 6,153, cho thấy biến đổi này góp phần làm tăng ái lực tương tác nhờ tăng khả năng tạo liên kết hydro với receptor. Gắn nhóm methyl tại vị trí C13 cho thấy biến đổi này giữ nguyên MaxHp nhưng làm tăng SpcPolarizability từ 0,075 lên 0,083 và Gmax tăng nhẹ. Giá trị pIC_{50} đạt 6,166, cao hơn hợp chất gốc, cho thấy việc gắn nhóm alkyl nhỏ có thể cải thiện tương tác kỵ nước hoặc làm bền cấu trúc định hướng. Ester hóa nhóm OH với CH_3COOH mang lại ảnh hưởng tích cực nhất đến hoạt tính, với pIC_{50} dự đoán đạt 6,502. Sự ester hóa làm giảm đáng kể MaxHp (0,058) và tăng Gmax lên 11,404 có thể làm tăng độ phân cực cục bộ và ái lực với vùng hoạt động chứa nhóm phân cực trong đích sinh học. Điều này cho thấy biến đổi chức năng hóa nhóm OH theo hướng ester hóa là chiến lược tiềm năng trong thiết kế. Thay nhóm OH bằng OCH_2CH_3 (alkyl hóa nhẹ) dẫn đến Gmax giảm xuống còn 5,969, nhưng hợp chất MatN4 có giá trị pIC_{50} dự báo tăng đáng kể lên 7,221 vượt xa các hợp chất khác còn lại, như được mô tả ở Hình 2. Điều này gợi ý rằng việc tăng độ kỵ nước và khả năng tương tác van der Waals thông qua alkyl hóa nhóm OH có tác động rất mạnh mẽ đến khả năng ức chế.

3.3. Tính toán dược động học

Bảng 3. Đánh giá đặc tính giống thuốc, dược động học và khả năng tổng hợp của hợp chất matrine tự nhiên từ hợp chất (Mat1–Mat17) và các hợp chất matrine mới thiết kế (MatN2–MatN10).

Hợp chất	Đặc tính giống thuốc			Dược động học						Khả năng tổng hợp
	WlogP	MW	TPSA	BBB	Chuyển hóa bởi CYP450					(Dễ đến khó)
	≤ 5	≤ 500	≤ 140		1A2	2C19	2C9	2D6	3A4	1≤ score ≤ 10
Hợp chất matrine trong khổ sâm (*Sophora flavescens* Ait)										
Mat 1	2,64	376,49	83,83	No	No	No	No	No	No	5,94
Mat 2	3,67	360,49	63,60	Yes	No	No	No	No	No	5,64
Mat 3	2,64	376,49	83,83	No	No	No	No	No	No	5,95
Mat 4	3,10	318,45	57,53	Yes	No	No	Yes	No	No	5,71
Mat 5	3,21	418,52	89,90	No	No	No	No	No	Yes	6,17
Mat 6	2,64	376,49	83,83	No	No	No	No	No	No	6,04
Mat 7	4,58	360,49	63,60	Yes	No	No	Yes	No	No	5,42
Mat 8	3,92	304,47	40,46	Yes	No	No	Yes	No	No	5,31
Mat 9	3,75	362,5	63,60	Yes	No	No	No	No	No	5,53
Mat 10	2,91	450,57	99,13	No	No	No	No	No	Yes	6,50
Mat 11	3,67	360,49	63,60	Yes	No	No	No	No	No	5,60
Mat 12	3,67	360,49	63,60	Yes	No	No	No	No	No	5,65
Mat 13	4,95	288,47	20,23	Yes	No	Yes	Yes	No	No	5,03
Mat 14	3,21	418,52	89,90	No	No	No	No	No	No	6,39
Mat 15	3,21	418,52	89,90	No	No	No	No	No	No	6,26
Mat 16	2,64	376,49	83,83	No	No	No	No	No	No	5,95
Mat 17	3,67	360,49	63,60	Yes	No	No	No	No	No	5,87
Các hợp chất matrine mới thiết kế từ hợp chất Matrine 13 trong cây Khổ sâm (*Sophora flavescens* Ait)										
MatN1	4,03	317,47	49,66	Yes	No	No	No	No	No	5,40
MatN2	4,34	302,49	20,23	Yes	No	No	Yes	No	No	5,14
MatN3	4,52	330,50	26,30	Yes	No	No	Yes	No	No	5,17
MatN4	4,99	316,52	9,23	Yes	No	No	Yes	No	No	5,43

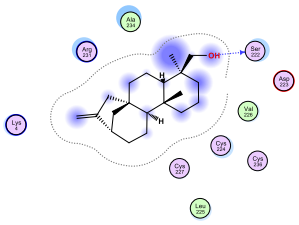
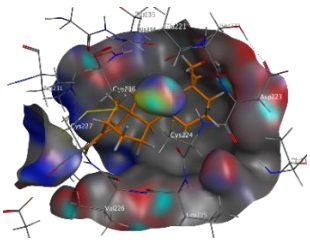
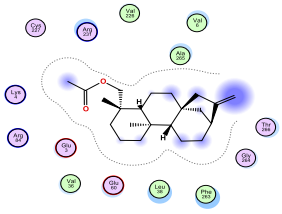
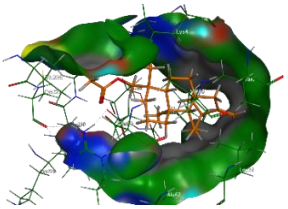
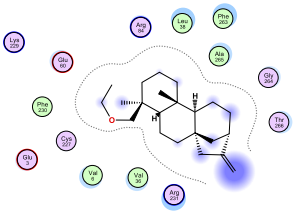
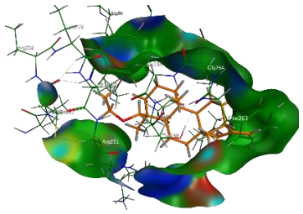
Để sàng lọc và đánh giá tiềm năng phát triển thuốc từ các hợp chất matrine tự nhiên và các dẫn xuất mới thiết kế, các thông số liên quan đến đặc tính giống thuốc, dược động học và khả năng tổng hợp đã được phân tích. Cụ thể, các chỉ số như độ tan trong lipid (WlogP), khối lượng phân tử (MW), diện tích bề mặt phân cực (TPSA), khả năng vượt qua hàng rào máu não (BBB), khả năng bị chuyển hóa bởi các enzyme CYP450

(gồm CYP1A2, 2C19, 2C9, 2D6 và 3A4), cùng với điểm đánh giá khả năng tổng hợp (synthesis score) đã được tính toán và so sánh. Các giá trị ngưỡng được tham chiếu từ tiêu chuẩn của Lipinski và các tiêu chí dược động học phổ biến trong phát triển thuốc. Kết quả trình bày trong Bảng 3 dưới đây, gồm các hợp chất matrine tự nhiên (Mat1–Mat17) và các hợp chất matrine mới thiết kế (MatN2–MatN10).

Từ các kết quả tính toán tính chất giống dược của các hợp chất tự nhiên và chất thiết kế mới trong Bảng 3, Các dẫn xuất matrine mới thiết kế (MatN) cho thấy giá trị WlogP cao hơn một chút, tăng tính kỵ nước dẫn đến có thể cải thiện hấp thu tế bào. TPSA giảm đáng kể dẫn đến có lợi cho thấm qua màng và hệ thần kinh trung ương. Khả năng qua BBB tăng, gợi ý cải tiến phù hợp nếu hướng đến tác dụng thần kinh. Giữ được khả năng không bị chuyển hóa bởi nhiều enzyme dẫn đến có thể ổn định hơn trong máu. Điểm tổng hợp vẫn hợp lý, khả thi trong thực nghiệm. Các hợp chất matrine tự nhiên và thiết kế đều có đặc tính dược lý phù hợp theo tiêu chí Lipinski. Một số dẫn xuất như Mat 13, MatN2, MatN3 và MatN10 nổi bật với khả năng vượt BBB, TPSA thấp và điểm tổng hợp thuận lợi, gợi ý tiềm năng phát triển thuốc hướng thần hoặc kháng ung thư. Việc không bị chuyển hóa bởi các enzyme CYP450 phổ biến giúp giảm nguy cơ tương tác thuốc. Các hợp chất mới thiết kế đạt cải tiến hợp lý cả về dược lý học và hóa học tổng hợp, phù hợp định hướng phát triển thuốc thế hệ mới từ matrine.

3.4. Tính toán docking phân tử

Bảng 4. Kết quả tính toán docking đối với hợp chất mẫu và các hợp chất MatN3 và MatN4 tiềm năng

Hợp chất	Tương tác 2D	Tương tác 3D	Các tương tác
Chất mẫu 13			Hydrogen Bond Lig-H - O-SER222: 1,783Å Lig-H1- O-SER222: 2,688 Å Lig-H1- O-ALA234: 2,819 Å Lig-H2 - O-ALA234: 2,595 Å E_S = -5,041 kcal/mol RMSD = 3,734 Å
MatN3			Hydrogen Bond Lig-O - HD2-ARG231: 2,893 Å Lig-H1 - O-ALA265: 2,787 Å Hydrophobic VAL6 – Lig: 5.218 Å VAL6 – Lig: 5.457 Å VAL36 – Lig: 4.909 Å E_S = -5,414 kcal/mol RMSD = 2,072 Å
MatN4			Hydrogen Bond Lig:O-HD2-ARG231: 2,931 Å Lig:H1-O-ALA265: 2,977 Å Hydrophobic VAL6 - Lig: 5,207 Å VAL6 - Lig: 5,480 Å VAL36 - Lig: 4,859 Å E_S = -5.343 kcal/mol RMSD = 1.777 Å

Nhằm đánh giá khả năng gắn kết và tương tác phân tử giữa các hợp chất matrine và đích protein đích PDB ID 5WB7, tính toán docking phân tử đã được thực hiện đối với hợp chất mẫu 13 cũng như hai dẫn xuất được thiết kế có hoạt tính pIC_{50} cao gồm MatN3 và MatN4 tiềm năng. Mục tiêu là xác định sự khác biệt trong kiểu tương tác, năng lượng liên kết và mức độ phù hợp của các hợp chất trong vị trí gắn của protein. Kết quả phân tích tương tác được thể hiện dưới dạng bản đồ 2D và mô hình tương tác 3D, trong đó nêu rõ các loại liên kết được hình thành như liên kết hydrogen, tương tác kỵ nước, liên kết π–π stacking cũng như vùng tiếp xúc với các amino acid quan trọng tại vị trí hoạt động, như được cho trong Bảng 4.

Bảng 4 này đưa ra các thông tin về kết quả tính toán docking bao gồm hình ảnh minh họa trình bày kết quả phân tích docking giữa ba hợp chất (mẫu 13, MatN3 và MatN4) với protein đích PDB ID 5WB7, cho thấy những khác biệt đáng chú ý trong kiểu tương tác và khả năng gắn kết. Đối với hợp chất mẫu 13 trong tự nhiên của khổ sâm có khả năng tạo liên kết hydro yếu với các axit amin như Asn62, Phe64, và một số tương tác kỵ nước với Val66, Leu69. Bề mặt tương tác thể hiện vùng tiếp xúc chủ yếu thông qua tương tác van der Waals và dipole-dipole. Mặc dù có hoạt tính pIC_{50} cao (6,090), kiểu tương tác của hợp chất này còn hạn chế về số lượng liên kết và độ bao phủ vùng hoạt động. Đối với hợp chất mới MatN3 thiết kế biến đổi N-lactam → N-oxide hợp chất này thể hiện tiềm năng khi biến đổi nhóm N-oxide đã làm tăng khả năng tạo liên kết hydro mạnh với các dư lượng phân cực như Gln62, Tyr65, đồng thời duy trì tương tác kỵ nước với Leu69 và Val66. Từ cấu trúc 3D cho thấy MatN3 được định vị sâu hơn trong hốc gắn, làm tăng độ ổn định tương tác. Mô hình docking của MatN3 gợi ý ái lực cao hơn hợp chất gốc, phù hợp với giá trị pIC_{50} được dự báo tăng nhẹ (6,153). Đối với hợp chất MatN4 được thiết kế bằng cách biến đổi nhóm OH → OCH_2CH_3. Đây là hợp chất tiềm năng có giá trị pIC_{50} cao nhất trong tập hợp (7,221), và kết quả docking hoàn toàn phù hợp điều này. Hợp chất MatN4 thể hiện khả năng tạo liên kết hydro rõ rệt với Tyr65, Gln62, đồng thời tham gia các tương tác π-alkyl và hydrophobic mạnh với các acid amin như Leu69, Val66, Ala61. Đặc biệt, phần alkyl hóa nhẹ giúp phân tử lấp đầy toàn bộ hốc gắn, tạo nên một mạng tương tác dày đặc và ổn định hơn nhiều so với hai hợp chất còn lại. Tất cả các hợp chất đều tương tác tại vùng hoạt động chung của protein, nhưng mức độ bám sát và số lượng liên kết của MatN4 vượt trội, gợi ý là ứng viên mạnh nhất. Việc biến đổi nhóm chức giúp cải thiện khả năng tạo liên kết và độ tương thích hình học của phân tử trong hốc gắn. Sự phù hợp giữa mô hình docking và pIC_{50} dự báo từ $QSAR_{GA\text{-}MLR}$ xác nhận độ tin cậy của các phương pháp in silico và củng cố giá trị của các dẫn xuất được thiết kế. MatN3 và MatN4 là hai hợp chất đáp ứng cả yêu cầu về tính chất dược động học dựa trên quy tắc lipinski-5 và có thể được ưu tiên lựa chọn để thử nghiệm tổng hợp, thử nghiệm sinh học *in vitro* trong thời gian tới.

4. KẾT LUẬN

Các kết quả nhận được chứng minh rằng việc áp dụng mô hình $QSAR_{GA\text{-}MLR}$ để thiết kế và sàng lọc dẫn xuất matrine kết hợp với các tính toán ADMET và docking là các phương pháp hiệu quả giúp phát triển hợp chất mới có tính chất và hoạt tính mới. Những biến đổi hóa học hợp lý, đặc biệt là tại nhóm OH, có thể làm tăng đáng kể hoạt tính sinh học. Các hợp chất như OCH_2CH_3-matrine (pIC_{50} = 7,221) và acetyl-ester matrine (pIC_{50} = 6,502) là những ứng viên tiềm năng nổi bật ức chế NSCLC đã được phát triển từ các hợp chất tự nhiên trong cây Khổ sâm (*Sophora flavescens* Ait.) cần được ưu tiên trong các bước tiếp theo như tổng hợp hóa học và thử nghiệm *in vitro*.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Sung, J. Ferlay, R. L. Siegel, M. Laversanne, I. Soerjomataram, A. Jemal, and F. Bray, Global cancer statistics 2020: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries, CA: A Cancer J. Clin., **71**(3) (2021) 209-249. doi: 10.3322/caac.21660.
2. N. Duma, R. Santana-Davila, and J. R. Molina, Non–Small Cell Lung Cancer: Epidemiology, Screening, Diagnosis, and Treatment, Mayo Clin. Proc., **94**(8) (2019) 1623-1640. doi: 10.1016/j.mayocp.2019.01.013.
3. F. R. Hirsch et al., Lung cancer: current therapies and new targeted treatments, The Lancet, **389**(10066) (2017) 299-311. doi: 10.1016/S0140-6736(16)30958-8.

4. T. Wang *et al.*, Matrine: A promising natural product with various pharmacological activities, Front. Pharmacol., **10** (2019) 140. doi: 10.3389/fphar.2019.00140.
5. M. Li, Y. Wu, T. Wang, and L. Wang, Matrine inhibits NSCLC cell proliferation and invasion by down-regulating PI3K/Akt signaling pathway, J. Cell. Biochem., **121**(2) (2020) 1261-1271. doi: 10.1002/jcb.29335.
6. X. Li, W. Guo, L. Zhang, and X. Yang, Matrine inhibits epithelial–mesenchymal transition and metastasis in NSCLC via the Wnt/β-catenin pathway, Cancer Manag. Res., **14** (2022) 505-518. doi: 10.2147/CMAR.S345241.
7. Hirano T, Yasuda H, Tani T, Hamamoto J, Oashi A, Ishioka K, Arai D, Nukaga S, Miyawaki M, Kawada I, Naoki K, Costa DB, Kobayashi SS, Betsuyaku T, Soejima K. *In vitro* modeling to determine mutation specificity of EGFR tyrosine kinase inhibitors against clinically relevant EGFR mutants in non-small-cell lung cancer. Oncotarget. **6**(36) (2015) 38789-803. doi: 10.18632/oncotarget.5887. PMID: 26515464; PMCID: PMC4770737.
8. Tanzida Zubair, Debasish Bandyopadhyay, Small Molecule EGFR Inhibitors as Anti-Cancer Agents, Int. J. Mol. Sci. **24**(3) (2023) 2651; https://doi.org/10.3390/ijms24032651.
9. A. Cherkasov, QSAR modeling: where have you been? Where are you going to? J. Med. Chem., **57**(12), (2014) 4977-5010. doi: 10.1021/jm4004285.
10. E. Lionta, G. Spyrou, D. K. Vassilatis, and Z. Cournia, Structure-based virtual screening for drug discovery: principles, applications and recent advances, Curr. Top. Med. Chem., **14**(16) (2014) 1923-1938. doi: 10.2174/1568026614666140929124445.
11. Institute of Computing Technology (ICT), Herb 2.0 A high-throughput experiment- and reference-guided database of traditional Chinese medicine, Chinese Academy of Sciences, Haidian, Beijing, China, Copyright, 2025. http://english.ict.cas.cn (EN).
12. D. Mendez et al., ChEMBL: towards direct deposition of bioassay data, Nucleic Acids Research, **47**(D1) (2019) D930–D940. doi: 10.1093/nar/gky1075.
13. C. Y. Yap, PaDEL-descriptor: An open source software to calculate molecular descriptors and fingerprints, Journal of Computational Chemistry, **32**(7) (2011) 1466-1474. doi: 10.1002/jcc.21707.
14. L. Eriksson, Methods for reliability and uncertainty assessment and for applicability evaluations of classification- and regression-based QSARs, Environ. Health Perspect., **111**(10) (2003) 1361-1375. doi: 10.1289/ehp.5758.
15. H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. N. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov, and P. E. Bourne, The Protein Data Bank, Nucleic Acids Research, **28**(1) (2000) 235-242.
16. Daina, A., Michielin, O., & Zoete, V. SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. Scientific Reports, 7, (2017) 42717.
17. Lipinski, C. A., Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings. Advanced Drug Delivery Reviews, **46**(1-3) (2001) 3-26.
18. Veber, D. F., Molecular properties that influence the oral bioavailability of drug candidates. Journal of Medicinal Chemistry, **45**(12) (2002) 2615-2623.
19. Molecular Operating Environment (MOE), 2020.09; Chemical Computing Group ULC, Montreal, QC, Canada, https://www.chemcomp.com
20. Vilar, S., Cozza, G., & Moro, S. Medicinal chemistry and the molecular operating environment (MOE): Application of QSAR and molecular docking to drug discovery. Current Topics in Medicinal Chemistry, **8**(18), (2008) 1555-1572.

Design of novel matrine derivatives inhibiting cancer cell lines via the EGFR mechanism using *in silico* methods from herbs

Abstract. Lung cancer remains one of the leading causes of cancer-related deaths worldwide. Although advances in surgery, chemotherapy, radiotherapy, and targeted therapies have improved patient outcomes, challenges such as drug resistance and recurrence persist. The epidermal growth factor receptor (EGFR), a transmembrane tyrosine kinase, plays a pivotal role in regulating cell proliferation, survival, and metastasis. Aberrant activation or mutation of EGFR is a key driver in the development of non-small cell lung cancer (NSCLC). Therefore, discovering compounds that effectively inhibit EGFR activity represents a promising strategy for anticancer drug development. Matrine, a quinolizidine alkaloid derived from Sophora flavescens Ait., has shown significant anticancer potential through apoptosis induction and inhibition of proliferation and metastasis. In this study, in silico approaches—including $QSAR_{GA\text{-}MLR}$ modeling, molecular docking, and ADMET predictions—were employed to design and screen novel matrine derivatives with enhanced EGFR inhibitory activity. The results demonstrated that rational modification at the hydroxyl group could substantially improve bioactivity. Notably, derivatives such as OCH_2CH_3-matrine (pIC_{50} = 7.221) and acetyl-ester matrine (pIC_{50} = 6.502) emerged as promising candidates for further synthesis and in vitro validation. Overall, these findings highlight the effectiveness of computational drug design in accelerating anticancer discovery and identify EGFR-targeted matrine derivatives as potential leads for NSCLC therapy.

Keywords: Lung cancer, matrine compounds, *Sophora flavescens* Ait., $QSAR_{GA\text{-}MLR}$ modeling, ADMET calculation, docking simulation, non-small cell lung cancer (NSCLC).

DOI: 10.15625/vap.2025.0138

SnS_2@Mxenes with a low-temperature approach - a promising anode for sodium-ion batteries

Ha Tran Huu[1], Vien Vo[1], Van Man Tran[2,*], Phi Hung Nguyen[1]

[1]*Faculty of Natural Sciences, Quy Nhon University, Binh Dinh, Vietnam*

[2]*Applied Physical Chemistry Laboratory, University of Science, Viet Nam National University Ho Chi Minh City, Vietnam*

[*]Email: *tvman@hcmus.edu.vn*

Abstract. The two-dimensional SnS_2 is promising for energy storage due to its high theoretical capacity and is a preferred interlayer for sodium ion transport. However, the SnS_2 suffers from significant volume variation during lithiation/delithiation and low electronic conductivity. Therefore, the combination of high-conductivity titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$) MXenes is effective but underated due to restacking and oxidation, resulting in low sodium-ion battery (SIB) capacities. A simple strategy has been proposed to fully utilize $Ti_3C_2T_x$ MXene by scaffolding ultrathin SnS_2 at low temperatures, creating a high-performance anode for SIBs. Low-temperature synthesis limits oxidation, and close contact between SnS_2 nanosheets and $Ti_3C_2T_x$ prevents restacking. The synergy between SnS_2 and $Ti_3C_2T_x$ provides high stability, yielding a capacity of 595.2 mAh g^{-1} at 100 mA g^{-1} after 200 cycles. The design enables effective electrode/electrolyte interaction, rapid electron transport, and volume change accommodation, improving capacity and stability.

Keywords: Sodium-ion batteries, tin disulfides, Mxenes, anodes.

1. INTRODUCTION

Rechargeable sodium-ion batteries (SIBs) present a promising alternative to lithium-ion batteries (LIBs) for large-scale energy storage, primarily due to their low cost, the abundance of sodium, and enhanced safety [1]. While sodium has a lower energy density compared to lithium, its capacity is influenced by the chemistry of the active materials used [2]. Recent research efforts are focused on enhancing the energy densities of SIBs to make them competitive with LIBs. However, challenges remain, such as sodium's larger ionic radius and heavier mass, leading to issues like poor reversibility, slow reaction kinetics, and capacity degradation [3, 4].

Improvements are centered on anode materials with precisely controlled morphologies, although many still exhibit low capacity and short cycle life. Two-dimensional metal sulfides, particularly tin disulfide (SnS_2), show great promise due to their high theoretical capacity of 1136 mAh g^{-1} and their controllability over shape [5-7]. These materials often provide better first-cycle efficiencies compared to metal oxides and alloys, which is attributed to their enhanced reversibility and reduced volume expansion. The weak M-S bonds, along with the high conductivity of Na_2S, facilitate more efficient conversion reactions [7, 8]. Nevertheless, SnS_2 encounters challenges such as low electrical conductivity and volume changes that may lead to pulverization To address these issues, researchers are combining SnS_2 with carbon-based materials, such as graphene and $Ti_3C_2T_x$ MXene, to enhance conductivity and overall performance [9, 10]. The limited functional groups of graphene and the enhanced interfaces of $Ti_3C_2T_x$ MXene play a significant role in this enhancement [11, 12]. MXenes, a class of two-dimensional transition metal carbides and nitrides, have gained attention for their ultrahigh conductivity, flexibility, and hydrophilicity. Derived from etching $M_{n+1}AX_n$, $Ti_3C_2T_x$ MXenes show promise for SIB applications, although they are constrained by their low capacity (100 mAh g^{-1}) and challenges related to restacking.[12, 13] By integrating MXenes with high-capacity two-dimensional metal sulfides, researchers aim to develop stable, high-performance anodes that enhance redox kinetics and improve the efficiency of SIBs [14].

This work synthesized a 2D SnS_2-$Ti_3C_2T_x$ composite via a chemical bath at low temperatures. 2D-SnS_2 nanosheets embedded on $Ti_3C_2T_x$ MXene formed strong structures for sodium storage. The interfacial assembly ensured excellent conductivity and facilitated Na^+ diffusion, while preventing the restacking of MXene. The ultrathin nanosheets shortened diffusion paths, boosting electrochemical performance. This combination improved capacity and stability in SIBs, delivering a high specific capacity of 595.2 mAh g^{-1} at 100 mA g^{-1} after 200 cycles.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Chemicals

Tin tetrachloride ($SnCl_4$), thioacetamide (C_2H_5NS), hydrochloric acid (HCl), and lithium fluoride (LiF) were sourced from Sigma Aldrich. Ti_3AlC_2 MAX phase was obtained from Carbon-Ukraine Ltd., and ultrapure deionized water (DIW) was produced using a Direct Q3 system.

2.2. Synthesis

2D $Ti_3C_2T_x$ MXene involved selectively etching aluminum from the Ti_3AlC_2 MAX phase using the MILD method, which generates HF in situ through the reaction of LiF with HCl. 1 g of Ti_3AlC_2 was added to a stirred mixture of 1 g LiF and 20 mL of 9 M HCl at 35 °C for 24 hours. The resulting MXene dispersion was washed with DIW until a neutral pH was achieved, then centrifuged at varying speeds to isolate the $Ti_3C_2T_x$ MXene solution.

For the SnS_2-$Ti_3C_2T_x$ composite, 0.1 M $SnCl_4$ and 0.4 M C_2H_5NS were mixed at room temperature, and concentrations of delaminated $Ti_3C_2T_x$ flakes of 2wt% were added. The mixture was reacted at 70 °C for 2 hours to mitigate oxidation. The precipitate was washed with ethanol and DIW, then dried in a vacuum oven at 60 °C. The composites were labeled as SnS_2-$Ti_3C_2T_x$, while pristine 2D SnS_2 nanosheets were produced without $Ti_3C_2T_x$ flakes.

2.3. Material characterization

The crystal structure of the as-prepared sample was examined using a powder X-ray diffraction (XRD) instrument (MiniFlex600) operated at 30 kV and 20 mA with Cu Kα radiation (λ = 1.5405 Å). The data were collected within a 2θ range of 3-65° at a scan speed of 5 min^{-1}. Raman spectra were obtained with a NRS-3100 Raman spectrometer (JASCO) using a 633 nm laser as the excitation source. The surface morphologies of the samples were observed using a field-emission scanning electron microscope (FESEM, Hitachi S4800).

2.4. Electrochemical characterizations

The electrochemical properties of the samples were studied using a half-cell configuration. A slurry of active materials, Ketjen black, and polyvinylidene fluoride (PVDF) in a mass ratio of 8:1:1 was cast onto copper foil to a thickness of approximately 15 μm. After drying at 110 °C under vacuum for 12 hours, the electrodes were punched into 10 mm discs. For coin-cell assembly, a Whatman glass fiber pad soaked in 1 M $NaPF_6$ in propylene carbonate (PC) with 5 wt% fluoroethylene carbonate (FEC) was used as the separator, with a sodium metal disc serving as the counter electrode. The CR-2032 coin cells were assembled in an argon-filled glove box, stored for 12 hours, and tested within a voltage window of 0.01-2.5 V versus Na/Na^+. Charge/discharge profiles, cyclic voltammetry (CV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) with a 5 mV AC amplitude over a frequency range of 0.01 Hz to 105 Hz were recorded. The cycling performance of the cells is conducted on the battery testing station NAGANO BTS-2004H, and the CV measurement is carried out on the Multi Autolab/M101 system.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The delamination and orderly arrangement of Ti3C2Tx MXene flakes were confirmed via X-ray diffraction (XRD), as illustrated in Figure 1a. The (002) peak of the Ti3AlC2 MAX phase, initially detected

at 9.70°, broadens and shifts to 6.5° after mild aluminum etching, indicating the formation of terminal functional groups (-F, -O, and -OH) [15, 16]. XRD analysis of both pristine SnS_2 and the SnS_2-$Ti_3C_2T_x$ composite, presented in Figure 1b, confirms the presence of pure SnS_2 (consistent with JCPDS card no. 01-077-3355) devoid of impurities. The observed peaks correspond to the hexagonal phase of tin sulfide (SnS_2), which is indexed to the space group P-3m1 (No. 164), with lattice parameters a = b = 3.6400 Å and c = 5.9000 Å.

Raman spectroscopy analysis (Figure 1c) revealed a prominent peak at 315 cm^{-1}, [9] characteristic of the A_{1g} phonon mode of hexagonal SnS_2. The absence of the Eg mode at 208 cm^{-1} indicates the influence of nanoscale phenomena [17]. Notably, the SnS_2-$Ti_3C_2T_x$ composite exhibiting additional Raman peaks including 126 cm^{-1} is attributed to the typical resonant of $Ti_3C_2T_x$ MXene, 198 cm^{-1} and 727 cm^{-1} corresponding to A_{1g} symmetric out-of-plane vibration modes of Ti and C atoms, [18] which enhance interfacial interactions and improve Na^+ ion storage capabilities in sodium-ion batteries. The morphology and microstructure of the as-prepared pristine SnS_2 and SnS_2-$Ti_3C_2T_x$ nanocomposites were examined using FE-SEM, as shown in Figures 1d, e. Accordingly, the SnS_2 exhibits as arrays of nanosheets. A similar morphology is observed in the composite, which could be attributed to the low $Ti_3C_2T_x$ content.

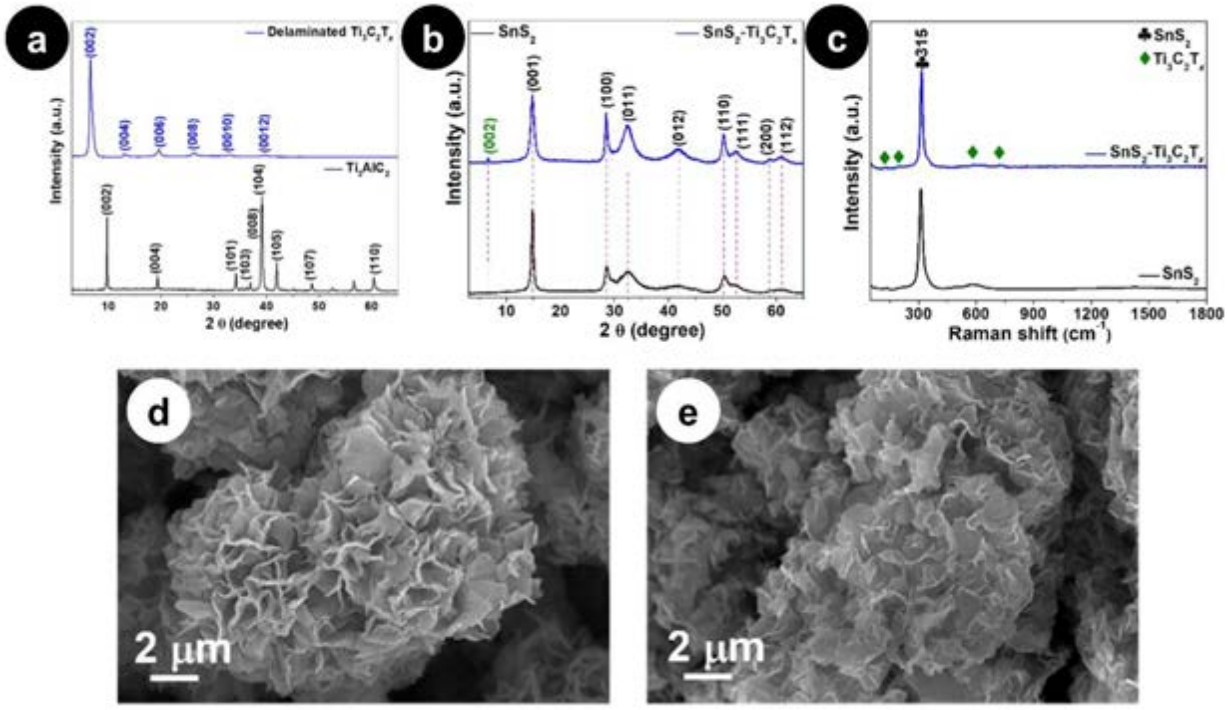


Figure 1. (a, b) XRD patterns of $Ti_3C_2T_x$, its delaminated form, pure SnS_2, and SnS_2-$Ti_3C_2T_x$, respectively; (c) Raman spectra of SnS_2 and SnS_2-$Ti_3C_2T_x$; FE-SEM images of (d) SnS_2 and (e) SnS_2-$Ti_3C_2T_x$.

The SnS_2-Ti_3C_2Tx composite, known for its high conductivity, flexibility, and robust structure, is a promising candidate for SIBs and electrochemical storage systems. The sodium storage behavior of pristine SnS_2 and SnS_2-$Ti_3C_2T_x$ was analyzed using CV curves (Figure 2a). The initial cathodic process for the composite features four reduction peaks: 1.28 V, 0.87 V, 0.65 V, and 0.41 V vs. Na/Na^+. The first peak at 1.28 V indicates Na^+ ion intercalation into SnS_2, resulting in the formation of the Na_xSnS_2 phase [19, 20]. The peaks at 0.87 V and 0.65 V correspond to the conversion reactions toward Na_2S and Sn, respectively [21, 22]. The broad peak at 0.65 V indicates the formation of a solid electrolyte interface (SEI) layer, which reduces after the first cycle [23]. The 0.41 V peak corresponds to the alloying of Na^+ with metallic tin. In the anodic scan, peaks at 1.18 V and 1.41 V are associated with the dealloying of Na_xSn, and the oxidation peak at 1.61 V corresponds to SnS_2 reformation, with peak positions shifting in subsequent cycles.

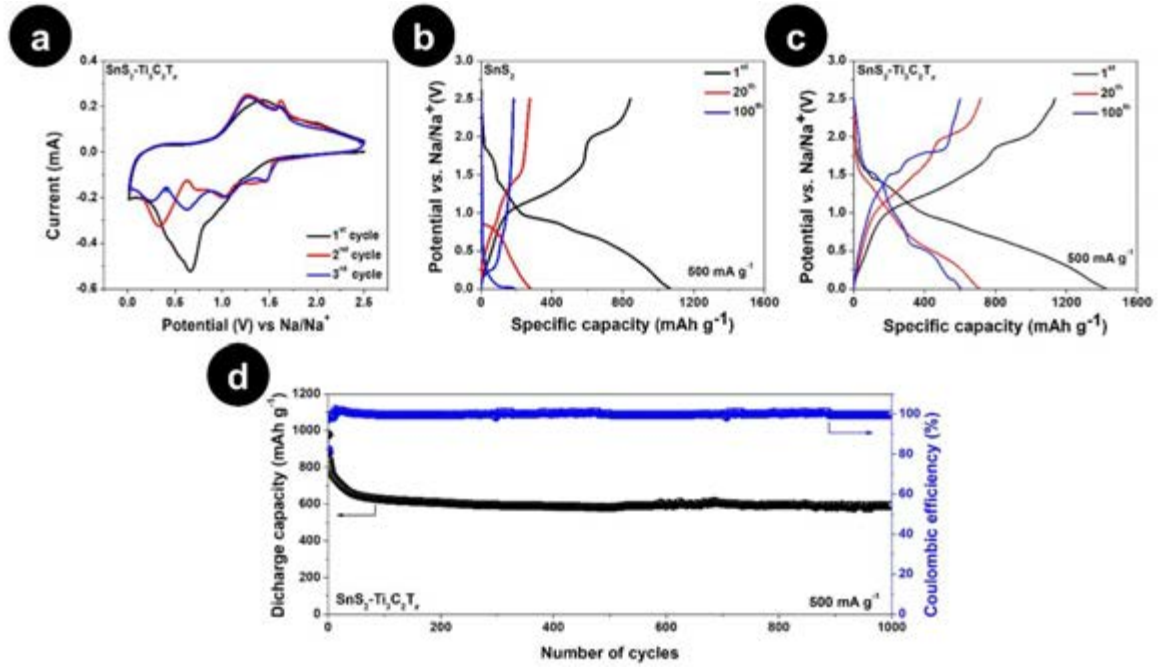


Figure 2. (a) CV curves of the first three cycles of the SnS_2-$Ti_3C_2T_x$ electrode; (b,c) galvanostatic charge-discharge profiles of the first three cycles of the SnS_2 and SnS_2-$Ti_3C_2T_x$ electrodes; (d) cycling performance of the SnS_2-$Ti_3C_2T_x$ electrodes

The charge/discharge profiles of pristine SnS_2 and SnS_2-$Ti_3C_2T_x$ at 500 mA g^{-1} are shown in Figure 2b, c. The electrochemical performance of these electrodes is characterized by continuous plateaus, consistent with CV results and indicative of a multiple-step lithium storage mechanism. Accordingly, the pristine SnS2 had an initial discharge capacity of 1065.1 mAh g^{-1} and charge capacity of 842.9 mAh g^{-1}, with a CE of 79.14% as shown in Figure 2b. Meanwhile, the first discharge/charge capacity of the SnS_2-$Ti_3C_2T_x$ electrode is 1429.2/1192.3 mAh g^{-1}, corresponding to a CE of 83.4%. The first cycle's capacity loss is due to sodium consumption for SEI formation.

Table 1. Comparison of the electrochemical performance of the recent SnS_2-based anode for SIBs.

Materials	Specific current (mA g^{-1})	Reversible specific capacity (mAh g^{-1})	Retention (%) - number of cyles	References
SnS_2/C	2000	432.9	86.4 - 950	[19]
FeS_2/SnS_2	100	867.5	- 100	[20]
Hollow C@SnS_2/SnS@C	500	547.9	84.5 - 200	[21]
SnS_2-Ultraphene^{TM}	100	438.9	80.1 - 100	[22]
SnS-SnS_2-GO	100	450.6	69.8 - 100	[23]
SnS_2-$Ti_3C_2T_x$	500	590.6	77.91 - 1000	This work

This enhanced CE in the first cycle could be attributed to the Mxenes component, which improves charge transport and stabilizes SEI formation as a thinner, more uniform layer. In addition, the capacity fading is well observed in both electrodes. However, the degradation of the SnS_2 electrode is more severe, with around 35% capacity retention after 20 cycles. Pulverization during intercalation-conversion-alloying causes rapid capacity fade. After 20 cycles, the SnS_2-$Ti_3C_2T_x$ composite retains a capacity of 590.6 mAh g^{-1}, corresponding to 77.91% retention. Furthermore, the composite electrode exhibits stable cycling for up to

1000 cycles, demonstrating the key role of the $Ti_3C_2T_x$ additive in extending the life cycle of SnS_2. The electrochemical performance of the SnS_2-$Ti_3C_2T_x$ is comparable to recent publications, as shown in Table 1.

4. CONCLUSIONS

This work highlights the use of 2D $Ti_3C_2T_x$ MXene as a support for composite materials, effectively preventing surface oxidation and restacking, and enhancing energy storage performance. A simple method is described to scaffold ultrathin SnS_2 onto $Ti_3C_2T_x$ flakes at low temperatures. This composite benefits from the conductivity and flexibility of $Ti_3C_2T_x$ paired with the capacity of SnS_2, making it a highly effective anode for SIBs. The functional groups on $Ti_3C_2T_x$ facilitate uniform SnS_2 deposition, contributing to exceptional electrochemical performance with high capacity and stability. Intense interfacial contact prevents restacking and oxidation, supporting long-term stability. The SnS_2-$Ti_3C_2T_x$ anode shows significant promise for SIBs and offers valuable insights into the use of 2D MXene frameworks in advanced energy storage materials.

Acknowledgment. This research is funded by Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under grant number 104.05-2021.84.

REFERENCES

1. Vaalma, C., et al., A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. Nature Rev. Mater. **3** (4) (2018) 1-11. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.13.
2. Kundu, D., et al., The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage. Angew. Chem., Int. Ed. **54** (11) (2015) 3431-3448. https://doi.org/10.1002/anie.201410376.
3. Yang, C., et al., Materials design for high-safety sodium-ion battery. Adv. Energy Mater. **11** (2) (2021) 2000974. https://doi.org/10.1002/aenm.202000974.
4. Xiao, Y., S.H. Lee, and Y.K. Sun, The application of metal sulfides in sodium ion batteries. Adv. Energy Mater. **7** (3) (2017) 1601329. https://doi.org/10.1002/aenm.201601329.
5. Chang, Y.-M., et al., Two-dimensional materials as anodes for sodium-ion batteries. Mater. Today Adv. **6** (2020) 100054. https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100054.
6. Chao, D., et al., Array of nanosheets render ultrafast and high-capacity Na-ion storage by tunable pseudocapacitance. Nat. Commun. **7** (1) (2016) 12122. https://doi.org/10.1038/ncomms12122.
7. Sun, W., et al., Two-dimensional tin disulfide nanosheets for enhanced sodium storage. ACS Nano **9** (11) (2015) 11371-11381. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05229.
8. Ma, K., et al., 2D nanospace confined synthesis of pseudocapacitance-dominated MoS_2-in-Ti_3C_2 superstructure for ultrafast and stable Li/Na-ion batteries. Adv. Funct. Mater. **28** (40) (2018) 1804306. https://doi.org/10.1002/adfm.201804306.
9. Li, X., et al., A simple one-pot strategy for synthesizing ultrafine SnS_2 nanoparticle/graphene composites as anodes for lithium/sodium-ion batteries. ChemSusChem **11** (9) (2018) 1549-1557. https://doi.org/10.1002/cssc.201800073.
10. Li, D., et al., Surface-confined SnS_2@C@rGO as high-performance anode materials for sodium-and potassium-ion batteries. ChemSusChem **12** (12) (2019) 2689-2700. https://doi.org/10.1002/cssc.201900719.
11. Zhao, D., et al., Alkali-induced 3D crinkled porous Ti_3C_2 MXene architectures coupled with NiCoP bimetallic phosphide nanoparticles as anodes for high-performance sodium-ion batteries. Energy Environ. Sci. **12** (8) (2019) 2422-2432. https://doi.org/10.1039/C9EE00308H.
12. Ma, P., et al., MXene-based materials for electrochemical sodium-ion storage. Adv. Sci. **8** (11) (2021) 2003185. https://doi.org/10.1002/advs.202003185.

13. Wang, X., et al., Atomic-scale recognition of surface structure and intercalation mechanism of Ti_3C_2X. J. Amer. Chem. Soc. **137** (7) (2015) 2715-2721. https://doi.org/10.1021/ja512820k.
14. Lee, J.M., et al., Recent advances in developing hybrid materials for sodium-ion battery anodes. ACS Energy Lett. **5** (6) (2020) 1939-1966. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00973.
15. Zhao, M.Q., et al., Hollow MXene spheres and 3D macroporous MXene frameworks for Na-ion storage. Adv. Mater. **29** (37) (2017) 1702410. https://doi.org/10.1002/adma.201702410.
16. Kajiyama, S., et al., Sodium-ion intercalation mechanism in MXene nanosheets. ACS Nano **10** (3) (2016) 3334-3341. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06958.
17. Zhang, Y.C., et al., Novel synthesis and high visible light photocatalytic activity of SnS_2 nanoflakes from $SnCl_2{\cdot}2H_2O$ and S powders. Appl. Catal. B Environ. **95** (1-2) (2010) 153-159. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.12.022.
18. Sarycheva, A. and Y. Gogotsi, Raman spectroscopy analysis of the structure and surface chemistry of $Ti_3C_2T_x$ MXene, in MXenes. 2023, Jenny Stanford Publishing. 333-355.
19. Kamyshny, A., et al., Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at different temperatures by rapid single phase derivatization. Environ. Sci. Technol. **41** (7) (2007) 2395-2400. https://doi.org/10.1021/es062637+.
20. Prikhodchenko, P.V., et al., Nanocrystalline tin disulfide coating of reduced graphene oxide produced by the peroxostannate deposition route for sodium ion battery anodes. J. Mater. Chem. A, **2** (22) (2014) 8431-8437. https://doi.org/10.1039/C3TA15248K.
21. Datta, M.K., et al., Tin and graphite based nanocomposites: Potential anode for sodium ion batteries. J. Power Source **225** (2013) 316-322. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.014.
22. Zhou, P., et al., SnS_2 nanowall arrays toward high-performance sodium storage. ACS Appl. Mater. Interfaces **9** (8) (2017) 6979-6987. https://doi.org/10.1021/acsami.6b13613.
23. Jiang, Y., et al., Sandwich-like SnS_2/graphene/SnS_2 with expanded interlayer distance as high-rate lithium/sodium-ion battery anode materials. ACS Nano **13** (8) (2019) 9100-9111. https://doi.org/10.1021/acsnano.9b03330.
24. Shi, L., et al., Amorphous carbon-anchored SnS_2 microspheres constructed from ultrathin nanosheets for high initial coulombic efficiency anodes in sodium-ion batteries. Electrochim. Acta **541** (2025) 147350.https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.147350.
25. Di, M., et al., FeS_2/SnS_2@C with mosaic-like heterointerface as robust sodium anode. Appl. Phys. Lett. **125** (11) (2024). https://doi.org/10.1063/5.0226473.
26. Tang, Y., et al., Rational design of hollow C@SnS_2/SnS@C cubes with N-doping to realize stepwise sodium storage induced structural stability for highly stable cycling performance. J. Power Sources **609** (2024) 234695. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234695.
27. Tai, P.-C., et al., Structure-directing agent mediated synthesis of SnS_2 coupled with Ultraphene™ as highly stable anode material for sodium-ion battery. J. Colloid Interface Sci. **679** (2025) 691-702. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.10.143.
28. Li, Q., et al., Multilayer SnS-SnS_2@GO heterostructures nanosheet as anode material for Sodium ion battery with high capacity and stability. J. Alloys Compds. **937** (2022) 168392. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168392.

DOI: 10.15625/vap.2025.0139

Zn(II) complexes bearing π-extended quinoline-derived ligands: structural influence on photophysical properties

Hoang Tuan Duong[1], Le Minh Hieu[1], Nguyen Hien[1], Tran Ngoc Dung[1], Pham Van Thong[1,3], Nguyen Hoang Ninh[1], Nguyen Hoang Giang[1], Nguyen Thi Bang Linh[1], Nguyen Duc Anh[1], Luc Van Meervelt[4], Le Thi Hong Hai[1,2*]

[1]*Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education, Ha Noi, Viet Nam*
[2]*Institute of Natural Sciences, Hanoi National University of Education, Ha Noi, Viet Nam*
[3]*R&D Center, Vietnam Education and Technology transfer JSC, Ha Noi, Viet Nam*
[4]*Department of Chemistry, KU Leuven, Celestijnenlaan 200F - bus 2404, B-3001 Heverlee, Belgium*

[*]*Email:* hailth@hnue.edu.vn

Abstract. Two novel series of π-extended ligands were successfully synthesized through a one-pot condensation reaction involving three aromatic organic compounds: an arylamine, an aromatic aldehyde, and a phenylalkyne. These ligands included aryl derivatives of quinolin-8-ol with multiple substituents (**HOQ**) and quinoline–pyridine (**PQ**). Corresponding Zn(II) complexes, **$[Zn(OQ)_2]$ (Zn1–Zn6)** and **$[ZnX_2(PQ)(H_2O)_n]$ (Zn7-Zn9)** (X = Cl^-, OAc^-, NO_3^-; n = 0, 1), were obtained by direct reaction of the ligands with zinc(II) salts. The structures of the complexes were characterized by ESI-MS, ^{1}H NMR spectroscopy, and SC-XRD. Photophysical studies revealed that for the **$[Zn(OQ)_2]$** series, electron-donating substituents enhanced the emission yield in both solid state and solution, achieving a quantum yield of up to 98.0% in THF, with the emission color shifting from orange-yellow to yellow-green. For the **$[ZnX_2(PQ)(H_2O)_n]$** series, strong blue emission was observed in the solid state, while in THF solution, the quantum yields reached 66.0% and 70.2% for chloride and nitrate complexes, respectively. In addition to the experiments, structures and photophysical properties of the complexes were further investigated by quantum chemical calculations, yielding outcomes consistent with experimental observations.

Keywords: Quinoline-derived, Zn(II) complexes, photophysical properties.

1. INTRODUCTION

Currently, 8-hydroxyquinoline is a bidentate ligand capable of forming chelate complexes with various metal ions through its O and N donor atoms. Owing to its rigid conjugated ring system, complexes containing 8-hydroxyquinoline derivatives have also been employed in OLED materials. Among them, tris(8-hydroxyquinoline)aluminium was well-known as the first-generation OLED materials that had attracted considerable research interest [1, 2]. More recently, Zn(II) complexes bearing quinoline-derived ligands have demonstrated promising potential as luminescent materials due to their advantages, including facile synthesis, low cost, and high thermal stability [3, 4]. However, current studies have mainly focused on the introduction of simple substituents, while little attention has been given to aryl substituents on the pyridine ring. In particular, investigations into how aryl groups at the C2 and C4 positions influence the π-conjugated system of the pyridine ring remain limited. The addition of substituents on the aryl ring at C2 and C4 positions enhances the "push-pull" effect, which not only enhances intramolecular charge transfer (ICT) but also reduces energy gap between the HOMO and LUMO levels. The substituents studied are the -NO_2 group which is a strong electron withdrawing group, the -OMe group which is a strong electron donating group, and the -Cl group with the -I and +C effect. Beyond the introduction of aryl substituents into 8-hydroxyquinoline, extending the π-conjugation through modification of the quinoline ring and the incorporation of an additional pyridine moiety at the C2 position not only broadens the conjugated system but also generates two potential N^N coordination sites. Complexes of this type of ligand with Zn(II) are also expected to have superior photophysical properties [5-8]. In this study, two novel bidentate π-extended

ligands were successfully synthesized through a one-pot condensation reaction involving three aromatic organic compounds: an arylamine, an aromatic aldehyde, and a phenylalkyne. These ligands included aryl derivatives of quinolin-8-ol with multiple substituents (**HOQ**) and quinoline–pyridine (**PQ**) [9, 10].

Two series of complexes, **$[Zn(OQ)_2]$** and **$[Zn(PQ)X_2(OH_2)_n]$**, were synthesized and their structures were investigated. Furthermore, in the **$[Zn(OQ)_2]$** series, the influence of substituents on the aryl-8-hydroxyquinoline derivatives on the photophysical properties of the complexes was examined. In the case of the **$[Zn(PQ)X_2(OH_2)_n]$** series, where X represents Cl^-, NO_3^- or OAc^- (n = 0, 1), the effect of the second ligand on both the structures and the photophysical properties of the complexes was also discussed. Furthermore, the structure and photophysical properties of the complexes were also investigated by quantum chemical calculations.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

2-Aminophenol, 2-amino-4,6-dichlorophenol, benzaldehyde, 4-nitrobenzaldehyde, 4-methoxybenzaldehyde, 3,4-dimethoxybenzaldehyde, 4-chlorobenzaldehyde, trifluoroacetic acid, silver(I) triflate, 4-methoxyaniline, pyridine-2-carbaldehyde, 4-methoxyphenylacetylene, montmorillonite (K-10), zinc(II) chloride anhydrous, zinc(II) acetate dihydrate, zinc(II) nitrate tetrahydrate, 1,2-dichloroethane and dichloromethane (DCM) were purchased from Sigma-Aldrich or Merck and were used as received otherwise indicated.

2.2. Methods

Electrospray ionization mass spectra (ESI-MS) were recorded on a LC-MSD-Trap-SL spectrometer. Proton nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR) spectra were recorded on a Bruker AVANCE 600 MHz spectrometer at 298-300K, with TMS as the internal standard in $CDCl_3$. Molecular absorption (UV-Vis) spectra and photoluminescence (PL) spectra in THF were measured on a S60 Bio Chrom and PerkinElmer FL 8500. PL spectra of the solid samples were measured with PerkinElmer FL 8500. Photophysical measurements are tested for repeatability with relatively low standard deviations. Quantum yield (ϕ) of the substances is determined by comparison with quinine sulfate standard according to ref. [11].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Synthesis and structure of the examined compounds

The **HOQ** ligand series (**HOQ1-HOQ6**) and **PQ** ligand were synthesized from a one-pot reaction according to scheme in *Fig. 1i*. Synthesis of the **HOQ** ligand series was carried out in presence of trifluoroacetic acid and silver(I) triflate catalyst in 1,2-dichloroethane at 80 ^oC, while **PQ** ligand was synthesized by microwave irradiation and using K-10 catalyst in DCM. The equivalent ratio of the three initial reactants was approximately 1:1:1. ESI-MS and ^{1}H NMR data (Table 1) confirmed that series of **HOQ** and **PQ** ligands was successfully synthesized and had expected structure. Beside, the reactions between $ZnCl_2$ and six **HOQ** ligands afforded six complexes, **Zn1** – **Zn6**, and the direct interaction between **PQ** and three different zinc salts afforded three complexes, **Zn7** – **Zn9**, in high yield (*Fig. 1i*). Their structures were fully determined by ESI-MS and ^{1}H NMR spectroscopy, and especially SC-XRD for **Zn1**, **Zn2**, **Zn7** and **Zn9** [9, 10].

^{1}H NMR spectral data of the ligands and complexes (Table 1) show that proton magnetic resonance signals were fully present. With complexes belonging to **HOQ** ligand series, The signal corresponding to the OH proton (H^8) is absent in the spectrum, and the proton signals at the quinoline ring (H^3, H^5, H^6, H^7) are all shifted to upfield region, which indicates that Zn(II) has coordinated with O (phenol) and N (quinoline) atoms. Similarly, the proton signals at the quinoline ring (H^3, H^5, H^7, H^8) in complexes **Zn7-Zn9** are also shifted to upfield region compared to that in **PQ** ligand, indicating that Zn(II) has bonded to two N atoms in quinoline and pyridine rings. In addition, the ESI-MS spectral data were assigned and confirmed to be

consistent with the molecular formulas of **[Zn(OQ)$_2$]** (**Zn1** – **Zn6**), corresponding to a 1:2 Zn(II) : **HOQ** ratio, and **[Zn(PQ)X$_2$(OH$_2$)$_n$]** (**Zn7** – **Zn9**), corresponding to a 1:1 Zn(II) : **PQ** ratio.

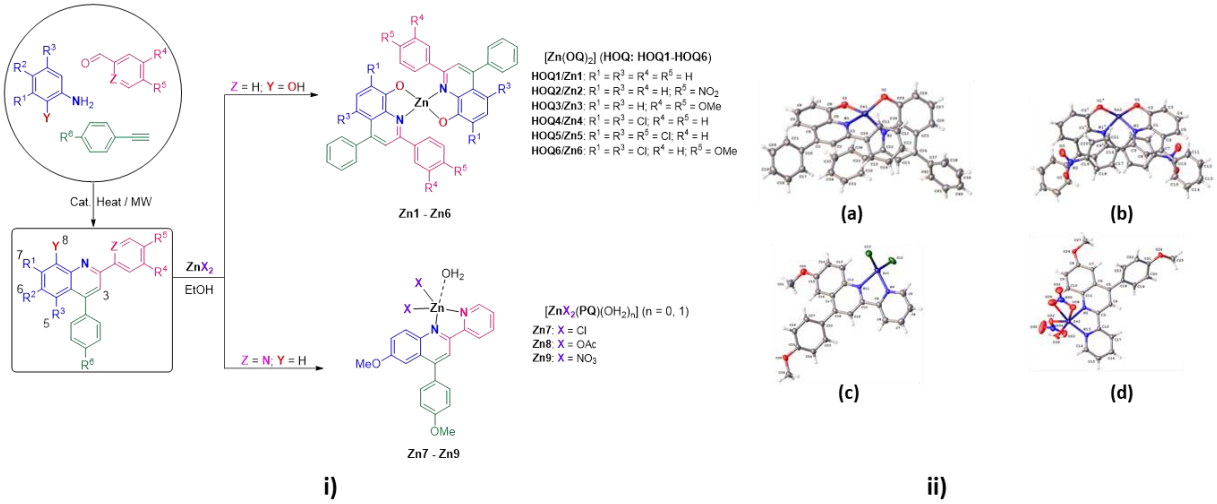


Figure 1. i) Scheme of synthetic scheme of the examined compounds; ii) The molecular structures of **Zn1** (a), **Zn2** (b), **Zn7** (c) and **Zn9** (d), as determined by SC-XRD.

Table 1. Resonance signals of some protons in ^{1}H NMR spectra (δ, ppm) and ion peak assignment in ESI-MS spectra of the studied compounds.

	^{1}H NMR (δ, ppm)					**ESI-MS**	
	H^3	**H^5**	**H^6**	**H^7**	**H^8**	**m/z**	**Assignment**
HOQ1	7.84	7.20	7.38	7.38	8.60	-	-
Zn1	7.24	7.00	7.56–7.5	7.28 d	-	432 (100)	$[Zn(OQ1)_2 - OQ1 + 2Cl]^-$
HOQ2	7.90	7.26	7.48–7.43	7.48–7.43	8.41	-	-
Zn2	7.39	6.98 d	7.28	6.61	-	653 (100)	$[Zn(OQ2)_2 - C_6H_4NO_2 + C_2H_4]^-$
HOQ3	7.80	7.58-7.51	7.20	8.59	8.60	-	-
Zn3	7.23	7.24 d	6.97	7,55–7,36	-	777 (100)	$[Zn(OQ3)_2 + H]^+$
HOQ4	7.81	-	7.57–7.50	-	9.00	-	-
Zn4	7.23	-	7.65	-	-	831 (100)	$[Zn(OQ4)_2 + Cl]^-$
HOQ5	7.77	-	7.52–7.51	-	8.90	-	-
Zn5	7.23	-	7.71	-	-	895 (100)	$[Zn(OQ5)_2 + Cl]^-$
HOQ6	7.74	-	7.46–7.43	-	9.00	-	-
Zn6	7.64	-	7.18	-	-	531 (80)	$[Zn(OQ6)_2 + Cl]^-$
PQ	8.44	7.27	-	7.38	8.13	343 (100)	$[PQ + H]^+$
Zn7	8.07	7.30	-	7.64	8.34	785 (100)	$[Zn(PQ)Cl + PQ]^+$
Zn8	8.05	7.25	-	7.61	8.28	785 (60)	$[Zn(PQ)– 2OAc + Cl]^+$
Zn9	8.12	7.31	-	7.61	8.30	810 (100)	$[Zn(PQ)(NO_3) + PQ]^+$

The structure of **Zn1**, **Zn2**, **Zn7** and **Zn9** complexes was further elucidated by SC-XRD (*Fig. 1ii*). The complex **Zn1** crystallizes in the orthorhombic space group *Pna*2$_1$, the Zn atom coordinates with two deprotonated 8-hydroxyquinoline ligands **HOQ1** and exhibits a distorted tetrahedral, and the complex **Zn2** crystallizes in the orthorhombic space group *P*2$_1$2$_1$2, the second half is generated by a twofold rotation axis, the Zn atom is located on this axis. The Zn coordination sphere is very similar to that for **Zn1**. Both **Zn7** and **Zn9** are Zn(II) complexes with the same **PQ** ligand, and SC-XRD analysis revealed that in both cases Zn(II) coordinates to **PQ** through two N donor atoms (N^N). However, in **Zn7**, the zinc center exhibits a coordination number of four, whereas in **Zn9** it adopts an octahedral coordination environment with a

coordination number of six, involving one monodentate nitrate group, one bidentate nitrate group, and one coordinated water molecule within the inner coordination sphere.

3.2. Photophysical properties

The photophysical properties of the examined complexes were recorded in THF and DMSO at a concentration of 50 µM and in the solid state at 298 K. In DMSO, the quantum yields were relatively low. Their absorption and emission spectrum in THF solution and in the solid state are shown in Fig. 2 and Table 2.

UV-Vis absorption spectra data showed that all complexes absorb in range of 293 – 430 nm, corresponding to π–π* transition. Six complexes **[Zn(OQ)$_2$]** were investigated for their photophysical properties depending on the substituent group on aryl rings, and the results showed that only the complex **Zn2** which contain one electron-withdrawing group -NO_2 in phenyl ring had the lowest quantum yield in THF (0.10) and almost no emission in the solid state, while the others containing electron-donating groups (-Cl, -OMe) or containing no substituent all emitted in the range of 597 – 619 nm (orange-yellow light) with quantum yields ranging from 0.60 to 0.98 in THF, and they also emitted yellow fluorescence in the solid state. The reason is that the complex **Zn2** contains one nitro group which is a strong electron-withdrawing group, so the distance between the HOMO and LUMO is wider than others, and the intramolecular charge transfer (ICT) in this molecule reduces its emission ability. Therefore, it can be seen that presence of electron-donating groups such as chloro and methoxy helps to increase the luminescence ability of the complex **[Zn(OQ)$_2$]**.

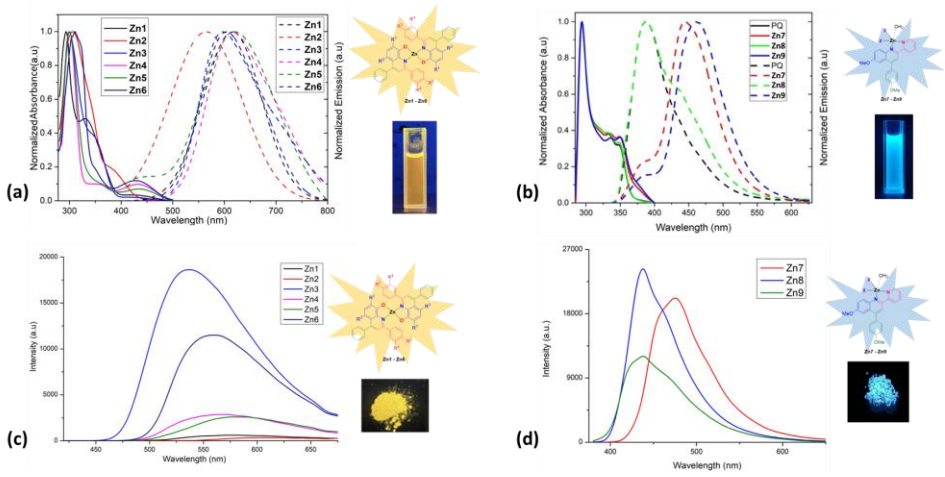


Figure 2. (a) Absorption and emission spectra at 50 µM (λ_{ex} = 410 nm) of **Zn1**–**Zn6** in THF; (b) absorption and emission spectra at 50 µM (λ_{ex} = 360 nm) of **Zn7**-**Zn9** in THF; (c) emission spectra at 298 K (λ_{ex} = 410 nm) of **Zn1**-**Zn6**; (d) emission spectra at 298 K (λ_{ex} = 360 nm) of **Zn7**-**Zn9**.

For complexes of the ligand **PQ**, their photophysical properties were compared according to change in anion corresponding to the second ligand (Cl^-, OAc^- or NO_3^-). The comparison of the photophysical properties in THF of these complexes showed that the complex **Zn8** containing ligand acetato emitted fluorescence in the violet region and with the lowest quantum yield (0.17), while the complexes which contain ligands chloro and nitrato emitted blue fluorescence at 443 nm and 462 nm, respectively, with quantum yields of 0.66 and 0.70. When comparing above result with some similar structural complexes [12], the series of complexes **[ZnX_2(PQ)(H_2O)$_n$]** have higher quantum yield values, due to "push-pull" effect caused by a electron-donating group (-OMe) and a electron-withdrawing group (-Py) in the quinoline ring. Besides, the quantum yield of **Zn9** which contain nitrate anion as the second ligand is the highest (70.0 %), because the ligand NO_3^- act as a strong electron-withdrawing group, and the Py ring make increased "push-pull" effect together, while acetate anion has weakest electron-withdrawing effect, thus **Zn8** has the lowest quantum yield in the series.

Additionally, these complexes emitted blue fluorescence in the solid state, of which the complex **Zn2** had the strongest intensity (~24.10^3 a.u.). This proves that the complexes **[ZnX_2(PQ)(H_2O)$_n$]** show

photophysical properties depending on the ligand X. When X is NO_3^-, the strongest emission is observed in THF, whereas when X is OAc^-, the strongest emission is observed in the solid state.

Table 2. Photophysical data of examined complexes at room temperature

Complexes	THF solution					Solid state
	λ_{abs} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1} \times 10^3$)	λ_{em} (nm)	Φ_F	Stokes shift nm (cm^{-1})	λ_{em} (nm) /Intensity (au)
Zn1	293, 430	32.6, 0.7	615	0.78	185 (6996)	578/ 607
Zn2	306, 400	56.4, 8.1	564	0.10	180 (8311)	608/ 362
Zn3	299, 423	60.5, 0.9	597	0.81	174 (6890)	537/ 18625
Zn4	300, 432	58.2, 6.4	616	0.68	184 (6914)	565/ 2857
Zn5	300, 434	61.8, 5.2	619	0.60	185 (6886)	578/ 2591
Zn6	313, 427	63.3, 7.7	604	0.98	177 (6853)	558/ 11500
Zn7	295, 350	23.8, 9.8	443	0.66	93 (5998)	475/ 20187
Zn8	295, 349	25.0, 9.3	387	0.17	38 (2814)	438/ 24261
Zn9	295, 350	27.7, 11.5	462	0.70	112 (6926)	438/ 12051

Furthermore, the photophysical properties of the two series of Zn(II) complexes were further investigated using TD-DFT calculations [9, 10]. The complexes were studied by quantum computation using DFT method with B3LYP functional, LANL2DZ basis set for Zn and 6-31+G(d) for other atoms to optimize the ground or excited state structure of Zn(II) complex with the quinoline-derived ligands. Frequency calculation confirmed stability, TD-DFT simulated absorption and emission spectra based on HOMO-LUMO (π-π*) transition, and these move have high quantum yield. Experimental correlation results, emphasizing the role of anions and electron-donating substituents in tuning blue or yellow emission, and OLEDs applications.

4. CONCLUSIONS

Two novel series of π-extended ligands were successfully synthesized through a one-pot condensation reaction involving three aromatic organic compounds, and nine Zn(II) complexes were synthesized from the direct interaction between the ligands and zinc salts. The series of complexes **$[Zn(OQ)_2]$ (Zn1-Zn6)** were all prepared from $ZnCl_2$, and their structures were confirmed by MS, ^{1}H NMR and SC-XRD. The three complexes **$[ZnX_2(PQ)(H_2O)_n]$ (Zn7-Zn9)** all contained the same ligand **PQ**, but the second ligand (anion X^-) was changed, leading to coordination numbers of the complexes ranging from 4 to 6, which was also explained by the MS, ^{1}H NMR and SC-XRD data.

The complexes were studied for their photophysical properties based on UV-Vis absorption spectra and photoluminescence spectra. With the series of complex **$[Zn(OQ)_2]$ (Zn1-Zn6)**, addition of electron-donating groups in aryl rings increased quantum yield of the complexs to 0.98 in THF, and the same was true in the solid state. Furthermore, with series of complex **$[ZnX_2(PQ)(H_2O)_n]$ (Zn7-Zn9)**, the complex containing nitrate ions showed the best photophysical properties in THF with QY = 0.70, while in the solid state the complex containing the acetate ligand showed the strongest emission intensity. Therefore, the luminescence of the resulting complex is improved depending on the change of the substituent on the aryl rings or the modification of the second ligand. Quantum chemical computations were conducted to investigate the electronic structure and optical characteristics of the compounds, yielding outcomes consistent with experimental observations. In the future, new complexes will be synthesized from ligands supplemented with various strong electron-donating groups, which are expected to exhibit superior

photophysical properties than this reported above. These highly luminescent complexes show potential applications in areas such as the fabrication of OLED materials or fluorescent sensors.

REFERENCES

1. C.W. Tang, S.A. VanSlyke. - Organic electroluminescent diodes, Appl. Phys. Lett.. **51** (12) (1987) 913-915. https://doi.org/10.1063/1.98799.
2. Knox, J. E., Halls, M. D., Hratchian, H. P., & Schlegel, H. B.. - Chemical failure modes of AlQ_3-based OLEDs: AlQ_3 hydrolysis, Physical Chemistry Chemical Physics. **8** (12) (2006) 1371. https://doi.org/10.1039/B514898G.
3. Shanji Li, Huawen Wen, Ningning Yuan, Pengbo Xie, Jinlan Qin, Zhengfang Wang. - Synthesis, characterization and computational studies of Zn complex based on the 8-hydroxyquinoline group containing benzimidazole, RSC Adv.. **10** (2020) 32490. https://doi.org/10.1039/D0RA05168C.
4. T.J. Rashamuse, R.L. Mohlala, E.M. Coyanis, N.P. Magwa. - A review: Blue fluorescent Zinc(II) complexes for OLEDs-A last five-year recap, Molecules. **28** (13) (2023) 5272. https://doi.org/10.3390/molecules28135272.
5. Sanchari Dasgupta, Suhana Karim, Saswati Banerjee, Moumita Saha, Krishna Das Saha, Debasis Das. - Designing of novel zinc(II) Schiff base complexes having acyl hydrazone linkage: study of phosphatase and anti-cancer activities, Dalton Trans.. **49** (2020) 1232-1240. https://doi.org/10.1039/C9DT04636D.
6. Côrte-Real, L., Pósa, V., Martins, M., Colucas, R., May, N. V., Fontrodona, X., Romero, I., Mendes, F., Reis, C. P., Gaspar, M. M., Pessoa, J. C., Enyedy, É. A., & Correia, I.. - Cu(II) and Zn(II) complexes of new 8-Hydroxyquinoline Schiff bases: Investigating their structure, solution speciation, and anticancer potential, Inorganic Chemistry. **62** (29) (2020) 11466-11486. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01066.
7. Dumur, F., - Zinc complexes in OLEDs: An overview, Synthetic Metals. **195** (2014) 241-251. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.06.018.
8. Tang, J., Yin, H., & Zhang, J.. - Luminescent zinc complexes as bioprobes for imaging molecular events in live cells, Elsevier eBooks. (2017) 1-53. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803814-7.00001-0.
9. Hien, N., Ninh, N. H., Hieu, L. M., Linh, N. T. B., Pham, V. T., Dung, T. N., Van Meervelt, L., Chi, N. T. T., & Hai, L. T. H.. - Synthesis, structure, photophysical properties and DFT investigation of novel Zn(II) complexes bearing π-extended 8-hydroxyquinoline-derived ligands, Journal of Molecular Structure. **1311** (2024) 138464. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138464.
10. Hien, N., Khanh, N. N., Pham, V. T., Dung, T. N., Duong, H. T., Giang, N. H., Anh, N. D., Van Meervelt, L., & Hai, L. T. H.. - A study on complexation of Zn(II) salts with 4-aryl-2-(pyridin-2-yl)quinolines: the influence of anions on the complex structures and their luminescent properties, Journal of Molecular Structure. **1322** (2024) 140526. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140526.
11. J. Hu, C. Zhang. - Simple and Accurate Quantification of Quantum Yield at the Single-Molecule/Particle Level, Analytical Chemistry. **85** (4) (2013) 2000-2004. https://doi.org/10.1021/ac3036487.
12. Valerio Cerrato, Giorgio Volpi, Emanuele Priola, Alessia Giordana, Claudio Garino, Roberto Rabezzana, Eliano Diana. - Mono-, Bis-, and Tris-Chelate Zn(II) Complexes with Imidazo[1,5-*a*]pyridine: Luminescence and Structural Dependence, Molecules. **28** (2023) 3703. https://doi.org/10.3390/molecules28093703.

DOI: 10.15625/vap.2025.0140

Tổng hợp, cấu trúc và tính chất quang dãy phức chất boron hai nhân với phối tử base Schiff đa càng chứa *p*-phenylenediamine

Ninh Thị Minh Giang[1,2], Trần Nhật Linh[1], Trần Ngọc Dũng[1], Phạm Văn Thống[1,3], Lê Phương Thảo[1], Luc Van Meervelt [4], Nguyễn Thị Minh Huệ[1], Lê Thị Hồng Hải[1,*]

[1]Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Phường Cầu Giấy, Hà Nội

[2]Khoa Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Trường Đại học Tây Nguyên, 567 Lê Duẩn, Đắk Lắk

[3]Trung tâm R&D, Công ty Cổ phần Giáo dục và Chuyển giao Công nghệ Việt Nam, Hà Nội

[4]Khoa Hóa học, KU Leuven, Celestijnenlaan 200F, B-3001, Leuven, Bỉ

[*]Emails: *hailth@hnue.edu.vn*

1. GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, vật liệu phát quang ngày càng cho thấy có vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực như chiếu sáng, hiển thị hình ảnh, y sinh, cảm biến, bảo mật,… [1-2]. Nhờ có tính chất quang ổn định, hiệu suất lượng tử cao và quy trình tổng hợp đơn giản, các phức chất boron đã thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học, với nhiều ứng dụng khác nhau như chế tạo vật liệu OLED, đầu dò sinh học, cảm biến huỳnh quang,… [3-5].

Trong các phức chất, boron có số phối trí 4 và thường được phân loại dựa trên các nguyên tử cho cặp electron, chẳng hạn như các hợp chất BODIPY (N^N), BORANIL và BOSCHIBA (N^O), BODIKE (N^N),… Trong số các phức chất của boron, BORANIL được đánh giá là một vật liệu tiềm năng nhờ các ưu điểm như quy trình tổng hợp đơn giản từ những nguyên liệu thương mại sẵn có, hay cường độ huỳnh quang và bước sóng phát xạ của các phức chất có thể được điều chỉnh linh hoạt bằng cách đưa vào các nhóm thế hút hoặc đẩy electron, mở rộng hệ liên hợp π và tăng độ cứng phân tử [6-7].

Gần đây, nhiều phức chất boron đơn nhân và đa nhân (hai hoặc ba nhân) mang nhóm BF_2 kết hợp với các phối tử base Schiff đã được báo cáo [8-13]. Tuy nhiên, các nghiên cứu về phức chất diboron chứa nhóm $B(C_6H_5)_2$ và các base Schiff vẫn còn hạn chế. Trong nghiên cứu này, dãy phức chất bis(BORANIL) đã được tổng hợp thông qua phản ứng giữa triphenylborane và các phối tử base Schiff ngưng tụ từ 1,4-phenylenediamine với các dẫn xuất của salicylaldehyde. Trong đó, các dẫn xuất salicylaldehyde được lựa chọn có gắn các nhóm thế đẩy electron khác nhau, bao gồm NEt_2, OH, OCH_3 và CH_3, góp phần làm tăng mật độ electron trong hệ liên hợp π. Sự kết hợp giữa các nhóm thế đẩy electron trên phối tử và nhóm hút electron $B(C_6H_5)_2$ giúp tạo nên hiệu ứng "kéo - đẩy", từ đó hình thành trạng thái kích thích truyền điện tích nội phân tử (ICT) đặc trưng. Bên cạnh đó, hiệu ứng này còn được dự đoán có thể làm thu hẹp khoảng cách năng lượng giữa HOMO và LUMO, dẫn đến sự thay đổi đáng kể trong tính chất quang của các phức chất. Trong nghiên cứu này sẽ khảo sát một cách hệ thống cấu trúc, tính chất quang và mối liên hệ giữa hai yếu tố này của dãy phức chất boron hai nhân **$[B_2(p\text{-Salp-2H})(C_6H_5)_4]$**.

2. HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

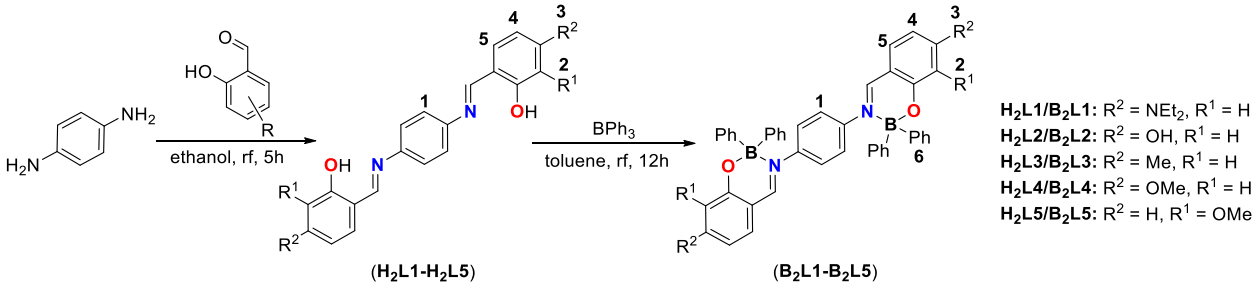
2.1. Hóa chất

Các chất *p*-phenylenediamine, các dẫn xuất của salicylaldehyde (4-diethylamino, 4-hydroxy, 4-methyl, 4-methoxy, 3-methoxy) là các hóa chất tinh khiết của hãng Sigma-Aldrich. Triphenylborane là hóa chất tinh khiết của hãng Merck. Các dung môi hữu cơ đều là hóa chất tinh khiết phân tích của Trung Quốc hoặc của Việt Nam.

2.2. Phương pháp và thiết bị nghiên cứu

2.2.1. Tổng hợp các phức chất boranils ***$B_2L1 – B_2L5$***

Các phức chất boranils được tổng hợp qua hai giai đoạn theo quy trình được trình bày trong tài liệu [14] và Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp các phức chất boranils **$B_2L1 – B_2L5$**.

Cấu trúc của các chất được xác định bằng các phương pháp phổ ESI MS, ^{1}H NMR và phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Các kết quả phổ được quy kết và trình bày trong Bảng 1 và tài liệu [14].

2.2.2. Thiết bị nghiên cứu

Phổ ^{1}H NMR được đo trên máy Bruker AVANCE 600 Hz tại Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ ESI MS được đo bằng máy Waters™ SQ Detector 2 và máy LC-MSD-Trap-SL. Nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của các phức chất được đo trên máy Agilent SuperNova tại Khoa Hóa học - KU Leuven (Bỉ). Phổ UV-Vis được đo trên máy Biochrom Libra S50 UV/Vis, phổ huỳnh quang được đo bằng máy Perkin Elmer FL 8500 spectrometer tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Các phép đo quang được kiểm tra độ lặp, với độ lệch chuẩn tương đối thấp. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến (UV-Vis DRS) được đo trên máy Jasco V670, hiệu suất lượng tử ở trạng thái rắn được đo bằng máy Fluorolog-QM-450-11-C theo phương pháp quả cầu tích phân tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Hiệu suất lượng tử phát quang của các dung dịch phức chất được xác định bằng phương pháp so sánh theo công thức sau: $\Phi_s = \Phi_{ref} \times \frac{I_s}{I_{ref}} \times \frac{A_{ref}}{A_s} \times \left[\frac{\eta_s}{\eta_{ref}}\right]^2$, trong đó Φ là hiệu suất lượng tử, I là diện tích của vùng phổ phát xạ, A là độ hấp thụ tại bước sóng kích thích và η là chiết xuất của dung môi. Các chỉ số s và ref tương ứng với phức chất và chất chuẩn Quinine sulfate trong H_2SO_4.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp và xác định cấu trúc

Các phức chất boron hai nhân chứa phối tử base Schiff trên cơ sở *p*-phenylenediamine được tổng hợp qua hai giai đoạn, giai đoạn một tổng hợp các phối tử và giai đoạn hai cho các phối tử tương tác với triphenylborane (*Hình 1*). Độ tinh khiết của các sản phẩm đã được xác định bằng phương pháp TLC.

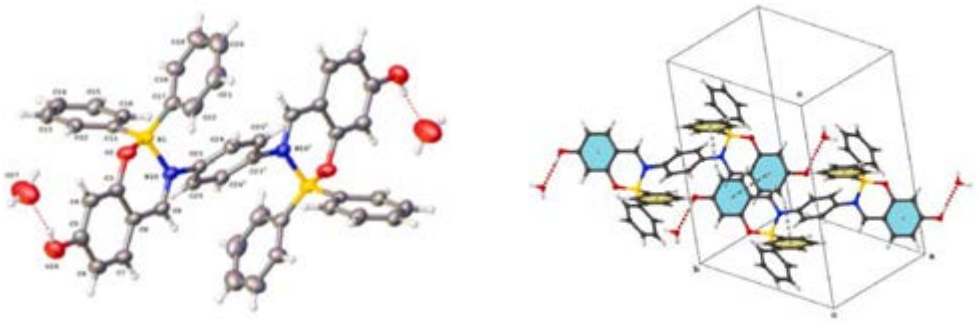
Trên phổ ESI MS của các phức chất **B_2L1-B_2L5** có sự xuất hiện các cum peak ứng với các mảnh ion phân tử $[M+H]^+$, $[M-BPh_3+MeCN+H]^+$, $[M+Ph+K]^+$, $[M-BPh_2+2H]^+$ và $[M+NH_4^+ +3H_2O]^+$ phù hợp với công thức phân tử $[B_2(p\text{-Sal-}2H)(C_6H_5)_4]$. Các phức chất tạo thành là phức chất hai nhân, tỉ lệ giữa phối tử với nguyên tử trung tâm boron là 1:2.

Trên phổ ^{1}H NMR của các phức chất đều không xuất hiện các tín hiệu proton của nhóm OH ở khoảng 13.19 - 13.81 ppm (*Bảng 1*), chứng tỏ đã có sự deproton hóa khi hình thành phức chất. Bên cạnh đó, trên phổ của các phức chất tín hiệu proton của nhóm imine (-CH=N-) có độ chuyển dịch hóa học giảm khoảng 0.18 - 0.64 ppm so với phối tử tự do. Điều này cho thấy đã có sự phối trí giữa các phối tử với trung tâm boron thông qua các nguyên tử N_{imine} và $O_{phenolic}$.

Bảng 1. Một số tín hiệu cộng hưởng proton đặc trưng của các phối tử và phức chất.

Phối tử	OH	H-imine	Phức chất	OH	H-imine
H_2L1	13,81s	8,44s	**B_2L1**	-	7,91s
H_2L2	13,54s	8,85s	**B_2L2**	-	8,66s
H_2L3	13,18s	8,62s	**B_2L3**	-	7,98s
H_2L4	13,65s	8,93s	**B_2L4**	-	8,75s
H_2L5	13,19s	9,03s	**B_2L5**	-	8,96/8,79s

Ghi chú: "-": không xuất hiện trên phổ



Hình 2. Cấu trúc tinh thể và kiểu đóng gói tinh thể của phức chất **B_2L2**.

Đơn tinh thể của phức chất **B_2L2-B_2L5** thu được bằng cách kết tinh theo phương pháp khuếch tán dung môi hơi trong hỗn hợp dung môi chloroform/*n*-hexane. Kết quả đo nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của các phức chất được trình bày trong Hình 3 và tài liệu [14]. Kết quả cho thấy tinh thể của các phức chất thuộc hệ đơn tà, với nhóm không gian $P2_1/c$ (**B_2L2-B_2L4**) *và* $I2/a$ (**B_2L5**). Trong đó, cấu trúc của vòng 6 cạnh tạo bởi nguyên tử B và các nguyên tử khác trên các phối tử của **B_2L2-B_2L4** có dạng "phong bì", còn ở **B_2L5** có dạng "thuyền xoắn". Trong cấu trúc tinh thể, sự xếp chồng phân tử được ổn định chủ yếu bởi các tương tác C–H…π và π…π tạo thành các dimer hoặc chuỗi. Riêng ở phức chất **B_2L2** còn có thêm liên kết hydrogen với phân tử nước đồng kết tinh (*Hình 2*).

Từ các dữ liệu phổ ESI MS, ^{1}H NMR và X-ray đơn tinh thể cho thấy đã tổng hợp thành công các phức chất boron hai nhân chứa các phối tử base Schiff có chứa hợp phần *p*-phenylenediamine. Trong các phức chất mỗi nguyên tử trung tâm boron có số phối trí 4, phối trí với phối tử qua 2 nguyên tử O^N và liên kết với 2 nhóm phenyl.

3.2. Tính chất quang của các phức chất

Kết quả đo phổ hấp thụ electron và phổ phát xạ của các phức chất ở trạng thái rắn và trong các dung môi toluene (Tol), tetrahydrofuran (THF) và acetonitrile (ACN), được trình bày ở Bảng 2 và Hình 3.

Trên phổ UV-Vis của các phức chất xuất hiện dải hấp thụ trong khoảng 340 - 442 nm, tương ứng với chuyển mức π – π* trong các phối tử. Khi độ phân cực của dung môi tăng, bước sóng phát xạ của các phức chất **B_2L1-B_2L4** thay đổi không đáng kể (0 - 7 nm), trong khi bước sóng phát xạ của phức chất **B_2L5** lại có sự thay đổi rõ rệt (111 - 157 nm). Các phức chất **B_2L2-B_2L5** thể hiện khả năng phát quang trung bình trong các dung môi (Φ_F < 20%), với bước sóng phát xạ nằm trong khoảng 439 - 596 nm, trong khi phức chất **B_2L1** thể hiện khả năng phát xạ mạnh (Φ_F = 67 - 72%) ở bước sóng 524 - 530 nm. Đáng chú ý, phức chất **B_2L1** có hiệu suất lượng tử phát xạ lớn hơn nhiều so với các phức chất boron có cấu trúc tương tự được báo cáo trong tài liệu [9, 13]. Ngoài ra, hiệu suất phát quang của các phức chất giảm dần theo thứ tự **B_2L1 > B_2L4 > B_2L2 > B_2L3 > B_2L5**, cho thấy nhóm thế có khả năng đẩy electron mạnh hơn sẽ làm tăng hiệu suất lượng tử của các phức chất và việc gắn nhóm thế OMe ở vị trí số 3 đã làm giảm khả năng phát quang của phức chất **B_2L5**.

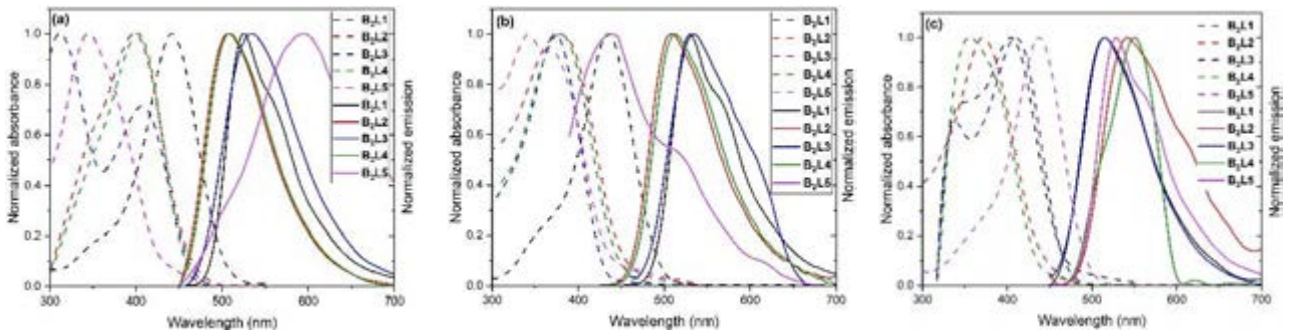
Hơn nữa, khác với các phức chất còn lại, phức chất **B_2L5** có cấu trúc dạng "thuyền xoắn" linh động và không phẳng, khiến cho phân tử dễ dàng bị biến dạng ở trạng thái kích thích và do đó làm giảm mạnh hiệu suất huỳnh quang của phức chất.

Bảng 2. Tính chất quang của các phức chất **B_2L1-B_2L4**.

	Dung môi	λ_{abs}[a] (nm)	ε ($M^{-1}\times cm^{-1}\times 10^3$)	λ_{em}[a] (nm)	Φ_F[a] (%)	Δν nm (cm^{-1})	Φ_F[b] (%)
B_2L1	Tol	438	72,91	528	67	90 (3892)	10
	THF	435	68,69	530	69	95 (4120)	
	ACN	442	83,22	524	72	82 (3540	
B_2L2	Tol	345, 405	20,75, 28,14	515	6	110 (5273)	4
	THF	380	36,68	508	3	128 (6631)	
	ACN	400	24,31	507	13	107 (5276)	
B_2L3	Tol	370	31,91	540	< 1	170 (8508)	25
	THF	373	29,49	535	< 1	162 (8118)	
	ACN	312, 408	21,89, 15,73	535	12	127 (5836)	
B_2L4	Tol	340, 409	16,08, 24,75	513	15	104 (4956)	32
	THF	379	32,06	513	2	134 (6892)	
	ACN	401	22,86	506	20	107 (5252)	
B_2L5	Tol	355	25,57	550	< 1	245 (11502)	3
	THF	342, 368	11,31, 10,59	439	< 1	71 (4395)	
	ACN	278, 346	13,11, 26,80	596	< 1	250 (12123)	

Ghi chú: [a]dung dịch trong Tol, THF và ACN; [b] trạng thái rắn; Δν chuyển dịch Stock; Φ_F hiệu suất lượng tử phát quang

Ở trạng thái rắn, nhìn chung các phức chất đều cho thấy khả năng phát quang mạnh hơn so với dạng dung dịch, ngoại trừ các phức chất **B_2L1** và **B_2L2**. Trong đó, hiệu suất lượng tử phát quang của các phức chất ở trạng thái rắn giảm dần theo thứ tự **B_2L4 > B_2L3 > B_2L1 > B_2L2 > B_2L5**, cho thấy ảnh hưởng rõ rệt của vị trí các nhóm thế đến cường độ phát xạ của các phức chất.



Hình 3. Phổ UV-Vis và phổ PL của các phức chất **B_2L1-B_2L5** trong Tol (a), THF (b) và ACN (c), λ_{ex} = 365 nm.

Cùng với các nghiên cứu bằng thực nghiệm, các phức chất còn được nghiên cứu bằng phương pháp tính toán TD-DFT [14]. Kết quả tính HOMO-LUMO cho thấy, các nhóm thế NEt_2, OH và OMe đóng góp mạnh vào quỹ đạo còn nhóm Me ảnh hưởng ít hơn, nguyên nhân là do nhóm methyl có khả năng liên hợp kém hơn so với các nhóm thế NEt_2, OH và OMe. Do đó, có thể thấy khả năng phát xạ của các phức chất giảm dần theo thứ tự **B_2L1 > B_2L4 > B_2L2 > B_2L3 > B_2L5**, kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu thực nghiệm. Ngoài ra, cầu nối *p*-phenylenediamine trong các phối tử không chỉ mở rộng hệ liên hợp π mà còn tăng cường hiệu ứng "kéo - đẩy" thông qua chuyển giao điện tích hiệu quả, dẫn đến sự tái sắp xếp đáng kể của cấu trúc ở trạng thái kích thích so với trạng thái cơ bản, từ đó gây ra chuyển dịch Stokes lớn.

4. KẾT LUẬN

Dãy phức chất boron hai nhân (**B_2L1-B_2L5**) chứa các phối tử base Schiff, được ngưng tụ từ *p*-phenylenediamine với các dẫn xuất của salicylaldehyde, đã được tổng hợp và xác định cấu trúc bằng các phương pháp phổ ESI MS, ^{1}H NMR và nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Trong các phức chất, B(III) phối trí với các phối tử thông qua nguyên tử N_{imine} và $O_{phenolic}$. Tính chất quang của các phức chất đã được nghiên cứu ở trạng thái rắn và dạng dung dịch trong các dung môi có độ phân cực khác nhau (ACN, THF và Tol). Kết quả nghiên cứu tính chất quang của các phức chất cho thấy, các dung dịch phức chất phát xạ trong vùng bước sóng 439 - 596 nm, trong đó phức chất **B_2L1** phát quang mạnh nhất (Φ_F = 67 - 72%), các phức chất **B_2L1-B_2L3** phát quang trung bình (Φ_F < 20%), còn phức chất **B_2L5** gần như không phát quang (Φ_F < 1%). Ở trạng thái rắn, hiệu suất lượng tử phát xạ của các phức chất giảm dần theo thứ tự **B_2L4 > B_2L3 > B_2L1 > B_2L2 > B_2L5**. Các tính chất quang này cho thấy tiềm năng ứng dụng của các phức chất trong lĩnh vực OLED hoặc cảm biến, đồng thời mở ra hướng nghiên cứu tiếp theo để tối ưu hóa vật liệu cho các ứng dụng thực tiễn. Các tính toán lý thuyết nghiên cứu về cấu trúc phân tử ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích, cũng như mối quan hệ giữa các vị trí thế trên khung phối tử và tính chất quang của các phức chất đã được nghiên cứu, điều này đã góp phần làm sáng tỏ cho các kết quả thu được từ thực nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J.M. Busch and S. Bräse. - A brief history of OLEDs-emitter development and industry milestones, Adv. Mater. **33**(9) (2021) 2005630. https://doi.org/10.1002/adma.202005630.
2. M.C. Tang, M.Y. Chan and V.W.W. Yam. - Molecular design of luminescent gold(III) emitters as thermally evaporable and solution-processable organic light-emitting device (OLED) materials: Focus review, Chem. Rev. **121**(13) (2021) 7249-7279. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00936.
3. Y.L. Rao and S. Wang. - Four-coordinate organoboron compounds with a π-conjugated chelate ligand for optoelectronic applications, Inorg. Chem. **50** (24) (2021) 12263-12274. https://doi.org/10.1021/ic200658v.
4. Z. Shi, X. Han, W. Hu, H. Bai, B. Peng, L. Ji, Q. Fan, L. Li and W. Huang. - Bioapplications of small molecule Aza-BODIPY: from rational structural design to in vivo investigations. Chem. Soc. Rev. **49**(21) (2020) 7533-7567. https://doi.org/10.1039/D0CS00234H.
5. M. Poddar and R. Misra. - Recent advances of BODIPY based derivatives for optoelectronic applications. Coordination Chemistry Reviews. **421** (2020) 213462. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213462.
6. C.C. Vidyasagar, Flores, B. M. Jiménez-Pérez, V. M. and P. M. Gurubasavaraj. - Recent advances in boron-based schiff base derivatives for organic light-emitting diodes. Mater. Today Chem. **11** (2019) 133-155. https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.09.010.
7. J. Massue, D. Jacquemin and G. Ulrich. - Boranils: versatile multifunctional organic fluorophores for innovative applications. Organics. **2** (4) (2021) 365-375. https://doi.org/10.3390/org2040020.
8. D. Frath, S. Azizi, G. Ulrich, P. Retailleau and R. Ziessel. - Facile synthesis of highly fluorescent boranil complexes. Org. Lett. **13**(13) (2011) 3414-3417. https://doi.org/10.1021/ol2011665.
9. R.V.R.N. Chinta, B.P.R. Aradhyula, A.C. Murali and K. Venkatasubbaiah - Synthesis, photophysical and electrochemical properties of naphthaldimine based boron complexes. J. Organomet. Chem. **891** (2019) 20-27. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.04.008.
10. K. Dhanunjayarao, V. Mukundam, M. Ramesh and K. Venkatasubbaiah - Synthesis and optical properties of salicylaldimine-based diboron complexes. Eur. J. Inorg. Chem. **2014** (2013) 539-545 https://doi.org/10.1002/ejic.201301019.
11. M. Ibarra-Rodríguez, B.M. Muñoz-Flores, R. Chan-Navarro, N. Waksman, A. Saucedo-Yañez, M. Sánchez and V. M. Jiménez-Pérez - Fluorescent molecular rotors (FMRs) of organoboron derived from

Schiff bases and their multi-stimuli responsive. Opt. Mater. **89** (2019) 123-131. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.009.

12. J. M. Wong, Dr. Zhang, P. Xie, L. Yang, M. Zhang, R. Zhou, Dr. Ruiyao Wang, Y. Shen, Dr. B. Yang, Dr. Hong-Bo Wang and Dr. Z. Ding - Revealing crystallization-induced blue-shift emission of a di-boron complex by enhanced photoluminescence and electrochemiluminescence. Angew. Chem. Int. Ed. **59**(40) (2020) 17461-17466. https://doi.org/10.1002/anie.202007588.
13. Kumari, A., Nandi, S., and Dey, S. - A novel class of highly flexible transparent boranil/polydimethylsiloxane composites for white light emission. J. Lumin. **253** (2022) 119466. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119466.
14. Giang, N. T. M., Linh, T. N., Dung, T. N., Pham, V. T., Van Meervelt, L., Thao, L. P., and Hai, L. T. H. - Synthesis, crystal structures, fluorescent properties and DFT investigation of some new bis-boranil complexes based on a phenylene backbone. Mater. Sci. Semicond. Process. **190** (2025) 109332. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2025.109332.

Synthesis, structures, and photophysical properties of dinuclear boron complexes with bidentate Schiff-base ligands derived from *p*-phenylenediamine

Abstract. Five bis-boranil complexes (**B_2L1–B_2L5**) based on a phenylene backbone were synthesized and characterized by ESI MS, ^{1}H NMR and X-ray diffraction. The results show that B(III) coordinates with ligands **H_2L1–H_2L5** in a 2:1 ratio through the $O_{phenolic}$ and N imine atoms, while the remaining two coordination sites are occupied by phenyl groups. Photophysical studies demonstrated that electron-donating substituents at the 4-position of the anil group enhance the fluorescence efficiency of the complexes in both solution and solid states. Notably, complex **B_2L1** exhibited the highest quantum yield (67 - 72%), which can be attributed to the enhanced π-conjugation induced by the strong electron-donating NEt_2 group. Quantum chemical calculations were also performed to study the molecular structures in the ground and excited states as well as the relationship between the substituent positions on the phenylene backbone and the luminescent properties of these complexes.

Keywords: B(III) complexes, Schiff base, *p*-phenylenediamine, luminescence.

DOI: 10.15625/vap.2025.0141

Tổng hợp, cấu trúc và tính chất quang của dãy phức chất Zn(II) với phối tử base Schiff đa càng chứa phenylendiamine

Ninh Thị Minh Giang[1,2], Trịnh Hồng Dương[1], Phạm Văn Thống[1,3], Ngô Tuấn Cường[1], Trần Ngọc Dũng[1], Luc Van Meervelt [4], Phạm Thanh Chung[5], Lê Thị Hồng Hải[1,*]

[1]Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Phường Cầu Giấy, Hà Nội

[2]Khoa Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Trường Đại học Tây Nguyên, 567 Lê Duẩn, Phường EaKao, Đắk Lắk

[3]Trung tâm R&D, Công ty Cổ phần Giáo dục và Chuyển giao Công nghệ Việt Nam, Hà Nội

[4]Khoa Hóa học, KU Leuven, Celestijnenlaan 200F, B-3001, Leuven, Bỉ

[5]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ, Hà Nội

[*]Emails: *hailth@hnue.edu.vn*

1. GIỚI THIỆU

Phức chất phát quang có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực như làm lớp phát sáng trong OLED, làm cảm biến, đầu dò huỳnh quang, đánh dấu tế bào,… Phức chất phát quang của các kim loại quý như Os(II), Ru(II), Ir(III), Pt(II), … được biết đến là những chất có chuyển dịch Stokes lớn, phát quang mạnh với thời gian sống dài [1]. Bên cạnh các nghiên cứu về những phức chất này, phức chất phát quang của Zn(II) cũng được các nhà khoa học chú ý bởi chi phí nghiên cứu thấp, độ ổn định cao, quy trình tổng hợp đơn giản và thân thiện với môi trường. Ngoài ra, các phức chất Zn(II) có cấu trúc rất đa dạng, tính chất quang dễ dàng điều chỉnh (màu sắc phát xạ, hiệu suất phát quang) nhờ vào việc thay đổi cấu trúc của phối tử [2-3]. Nhiều nghiên cứu cho thấy, màu sắc và hiệu suất phát xạ của các phức chất Zn(II) phụ thuộc vào hệ electron π và mật độ electron trên phối tử, trong đó, việc gắn các nhóm đẩy electron trên khung phối tử thường làm tăng hiệu suất phát quang, còn các nhóm hút electron lại có xu hướng làm giảm cường độ phát xạ [4].

Base Schiff là hợp chất được tổng hợp từ phản ứng ngưng tụ giữa aldehyde/ketone với amine, đây là loại phối tử phổ biến dễ tổng hợp với hiệu suất cao, có thể thay đổi linh hoạt nhóm thế cũng như mở rộng hệ liên hợp π. Phức chất của Zn(II) với phối tử base Schiff có tính ổn định và hiệu suất phát quang được cải thiện đáng kể so với phối tử tự do [5-7]. Các base Schiff được tạo thành từ dẫn xuất *o*-phenylenediamine và salicylaldehyde (salophen) có thể tạo phức chất đơn nhân với Zn(II) thông qua 4 nguyên tử cho O^N^N^O. Còn các base Schiff được tạo thành từ dẫn xuất *p*-phenylenediamine và salicylaldehyde (*p*-salophen) lại có thể tạo phức chất hai nhân với Zn(II) thông qua 2 bộ nguyên tử cho O^N [8-10]. Các phối tử này đều có chứa hệ liên hợp π mở rộng nên được dự đoán khi tạo thành phức chất Zn(II) có cấu trúc cứng sẽ làm tăng khả năng phát quang.

Mặc dù đã có một số phức chất Zn(II)-salophen đơn nhân được công bố, tuy nhiên việc nghiên cứu một cách hệ thống về ảnh hưởng của các nhóm thế trên vòng *o*-phenylenediamine đến tính chất quang của các phức chất vẫn chưa được chú ý, đặc biệt là đối với các phức chất Zn(II)-salophen có số phối trí năm, chứa một phân tử ethanol phối trí. Bên cạnh đó, các nghiên cứu về cấu trúc, tính chất quang của dãy phức chất Zn(II) hai nhân, cũng như ảnh hưởng của các nhóm thế trên hợp phần salicylaldehyde đến màu phát xạ, hiệu suất phát xạ chưa được đề cập. Các nhóm thế được lựa chọn để khảo sát là các nhóm đẩy electron như NEt_2, OMe, OH, Me hoặc các nhóm halogen với hiệu ứng -I, +C.

Bên cạnh các nghiên cứu thực nghiệm, tính chất quang của các phức chất còn được nghiên cứu thông qua tính toán lý thuyết, góp phần làm sáng tỏ cơ chế hấp thụ và phát xạ của các phức chất.

2. HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

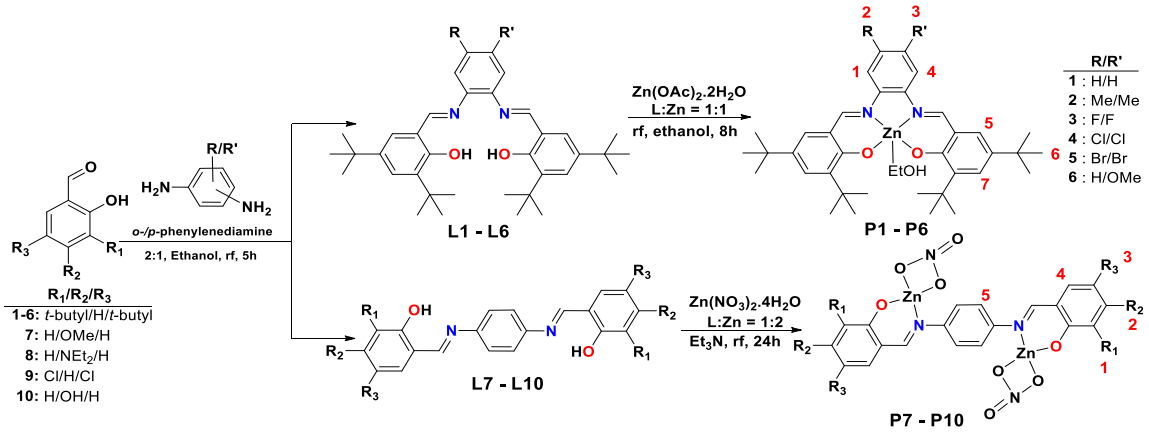
2.1. Hóa chất

Các chất *p*-phenylenediamine, các dẫn xuất của 1,2-phenylenediamine (3,4-dimethyl, 3,4- difluoro, 3,4-dichloro, 3,4-dibromo and 3-methoxy), các dẫn xuất của salicylaldehyde (3,5-dichloro, 3,5-di-*tert*-butyl, 4-hydroxy, 4-diethylamino, 4-methoxy) là các hóa chất tinh khiết của hãng Sigma-Aldrich. Các muối zinc(II) nitrate, zinc(II) acetate, triethylamine và các dung môi hữu cơ đều là hóa chất tinh khiết phân tích của Trung Quốc hoặc của Việt Nam.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Tổng hợp các phối tử và phức chất Zn(II)

Các phức chất được tổng hợp theo quy trình trình bày trong sơ đồ Hình 1 và tài liệu [11, 12].



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp các phối tử **L1-L10** và các phức chất **P1-P10**.

Cấu trúc của các phối tử và phức chất được xác định thông qua các phương pháp phổ ESI MS, IR, ^{1}H NMR và phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Các tín hiệu phổ được quy kết và trình bày trong Bảng 1 và các tài liệu [11, 12].

2.2.2. Thiết bị nghiên cứu

Phổ IR được ghi trên máy FTIR Affinity – 1S trong vùng 4000-400 cm^{-1}, mẫu đo ở dạng viên nén KBr, tại Trường Đại học KHTN – ĐHQG Hà Nội. Phổ 1H NMR được đo trên máy Bruker AVANCE 600 Hz tại Viện Hóa học – Viện Hàn lâm KH & CN Việt Nam. Phổ ESI MS được đo bằng máy Waters™ SQ Detector 2, phổ UV-Vis được đo trên máy Agilent Technologies Cary 60 và phổ huỳnh quang được đo bằng máy Perkin Elmer FL 8500 spectrometer tại Khoa Hóa học, Trường ĐHSP Hà Nội. Phổ UV-Vis DRS được đo trên máy Jasco V670, hiệu suất lượng tử ở trạng thái rắn được đo bằng máy Fluorolog-QM-450-11-C tại Khoa Vật lý, Trường ĐHSP Hà Nội. Các phép đo quang được kiểm tra độ lặp, với độ lệch chuẩn tương đối thấp. Hiệu suất lượng tử phát quang của các phức chất được xác định bằng phương pháp so sánh theo công thức sau: $\mathbf{\Phi_s = \Phi_{ref}\ x\ \frac{I_s}{I_{ref}} x \frac{A_{ref}}{A_s} x \left[\frac{\eta_s}{\eta_{ref}}\right]^2}$, trong đó Φ là hiệu suất lượng tử, I là diện tích của vùng phổ phát xạ, A là độ hấp thụ tại bước sóng kích thích và η là chiết xuất của dung môi. Các chỉ số s và ref tương ứng với phức chất và chất chuẩn Perylene.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp và xác định cấu trúc của các phức chất

Khi cho các phối tử **L1 – L10** tương tác với ion Zn^{2+} thu được các phức chất với tỉ lệ tạo phức khác nhau. Trong đó, đối với dãy phối tử *o*-Salp, mỗi phối tử liên kết với một ion Zn(II) thông qua 4 nguyên tử

cho O^N^N^O, tạo thành các phức chất đơn nhân. Ngược lại, ở dãy phối tử *p*-Salp, mỗi phối tử phối trí với Zn(II) theo tỉ lệ 1:2, hình thành các phức chất hai nhân. Quy trình tổng hợp và cấu trúc dự kiến của các hợp chất được trình bày trong sơ đồ ở Hình 2.

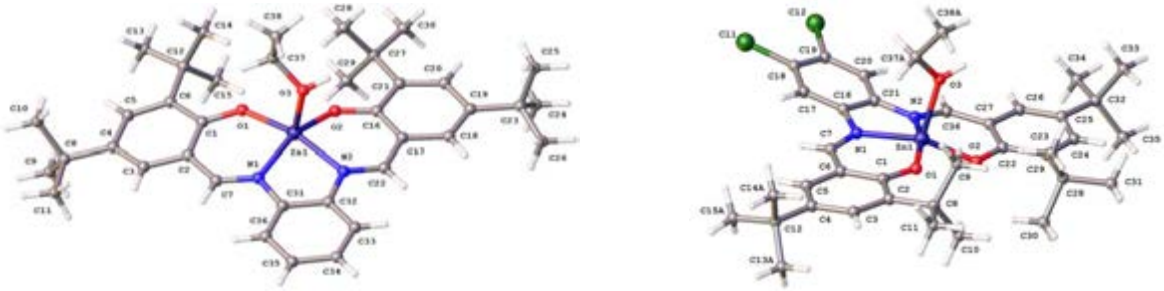
Bảng 1. Các tín hiệu phổ ^{1}H NMR của các phối tử và phức chất.

	OH	H-imine	H1 – H5/H7		OH	H-imine	H1 – H5/H7
L1	13,51	8,67	7,44 - 1,32	**P1**	-	8,32	7,35 - 1,42
L2	13,65	8,67	7,42 - 1,32	**P2**	-	8,17	7,34 - 1,27
L3	13,19	8,60	7,46 - 1,32	**P3**	-	8,23	7,42 - 1,32
L4	13,14	8,63	7,47 - 1,32	**P4**	-	8,25	7,43 - 1,28
L5	13,12	8,63	7,49 - 1,32	**P5**	-	8,27	7,52 - 1,30
L6	13,65/13,62	8,65/8,64	7,45 - 1,31	**P6**	-	8,20	7,37 - 1,26
L7	13,65	8,4	7,54 - 3,82	**P7**	-	8,74	7,34 - 3,78
L8	13,81	8,44	7,26 - 1,21	**P8**	-	8,34	7,18 - 1,12
L9	10,15	9,07/8,88	7,84 - 6,67	**P9**	-	10,18	7,90 - 7,54
L10	13,54	8,85	10,24 - 6,30	**P10**	-	8,65	10,18 - 6,05

Ghi chú: "-" không xuất hiện

Trên phổ ESI MS của các phức chất **P1-P6** đều xuất hiện các cụm pic ion ứng với mảnh $[M\text{-}EtOH+H]^+$ và $[M\text{-}EtOH+Cl]^-$ phù hợp với công thức phân tử [Zn(*o*-Salp-2H)]. Còn đối với các phức chất **P7-P10**, trên phổ MS có sự xuất hiện các cụm pic ứng với các mảnh $[M\text{-}2NO_3+H]^+$, $[M+H]^+$, $[M–NO_3+3DMSO+H_2O]^+$, $[M–2NO_3+H_2O+H]^+$ và $[M+CH_3CN+H]^+$ phù hợp với công thức phân tử $[Zn_2(p\text{-Sal-}2H)(NO_3)_2]$. Trên phổ IR của các phức chất đều không có sự xuất hiện của các dải đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH ở khoảng 3400 cm^{-1} và có sự dịch chuyển về phía vùng số sóng thấp hơn của các vân hấp thụ $\nu_{(C=N,\ C=C)}$. Ngoài ra, trên phổ ^{1}H NMR của các phức chất đều không xuất hiện các tín hiệu của proton nhóm OH ở khoảng 10,15 - 13,81 ppm và các tín hiệu proton khác đều có sự thay đổi độ chuyển dịch so với các proton tương ứng của phối tử tự do (Bảng 1). Kết quả phổ IR và ^{1}H NMR của cả hai dãy phức chất cho thấy đã có sự tách proton nhóm OH ở các phối tử khi hình thành phức chất và Zn(II) phối trí với các phối tử đều thông qua các nguyên tử N_{imine} và $O_{phenolic}$.

Đối với các phức chất dãy Zn(II)-*o*-Salp (**P1-P6**), kết quả nhiễu xạ tia X đơn tinh thể đã khẳng định cấu trúc của các phức chất, trong đó nguyên tử trung tâm Zn(II) có số phối trí 5, ion Zn(II) ngoài phối trí với các phối tử *o*-Salp thông qua các nguyên tử O^N^N^O thì còn phối trí với một phân tử ethanol, tạo thành dạng hình chóp đáy vuông (Hình 2). Đối với các phức chất dãy Zn(II)-*p*-Salp, trên phổ IR còn cho thấy có sự xuất hiện các dao động đặc trưng $\nu_{(NO_3^-)}$ ở các vùng tần số khoảng 1436 - 1476 cm^{-1} và 1289 - 1388 cm^{-1}, các dao động này dịch chuyển đáng kể về tần số thấp hơn so với các anion nitrate tự do, cho thấy có sự phối trí của anion nitrate với trung tâm Zn(II) trong các phức chất. Qua việc phân tích các kết quả phổ đã chỉ ra trung tâm Zn(II) trong các phức chất **P7 - P10** có số phối trí 4, trong đó mỗi ion Zn(II) liên kết với phối tử *p*-Salp thông qua cặp nguyên tử O^N và một anion nitrate.



Hình 2. Cấu trúc tinh thể của các phức chất **P1** và **P4**.

3.2. Tính chất quang của các phức chất

Kết quả đo phổ hấp thụ electron và phổ phát xạ của các phức chất được trình bày trên Hình 3 và Bảng 2.

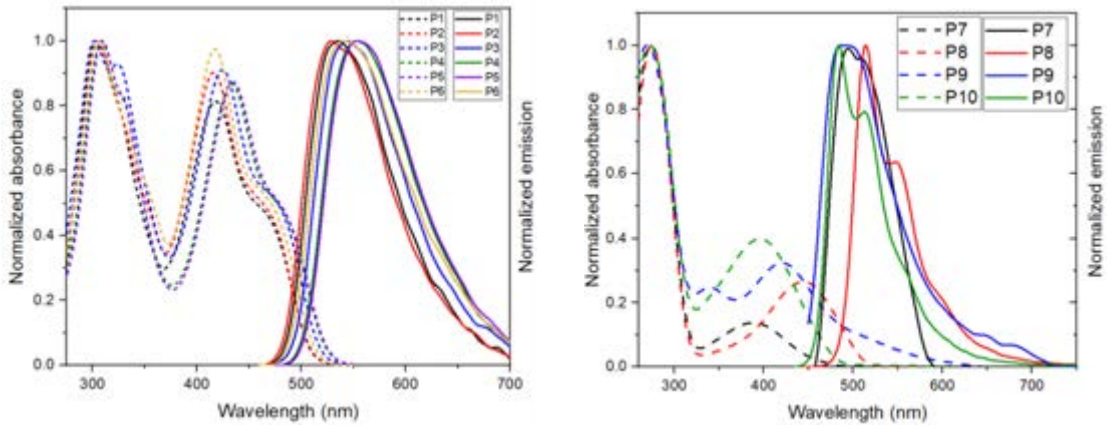
Bảng 2. Tính chất quang của các phức chất **P1-P10**.

	Dung môi	λ_{abs}^{a} (nm)	ε ($M^{-1}\times cm^{-1}\times 10^3$)	λ_{em}^{a} (nm)	Φ_F^a (%)	τ (ns)	Δν nm (cm^{-1})	Φ_F^b (%)
P1	Ethanol	302, 418	31,3; 25,3	536	41	0,24	118 (5266)	< 1
P2	Ethanol	303, 415	31,4; 28,4	530	28	0,15	115 (5228)	< 1
P3	Ethanol	301, 425	26,3; 23,4	544	58	0,32	119 (5147)	< 1
P4	Ethanol	309, 433	37,9; 32,5	553	71	0,33	120 (5012)	1,1
P5	Ethanol	309, 435	70,0; 60,1	555	45	0,27	120 (4970)	1,0
P6	Ethanol	304, 417	34,2; 33,2	546	25	0,14	120 (5666)	< 1
P7	DMSO	274, 390	58,0; 7,7	484	4,7	2,09	94 (4980)	< 1
	THF	377	10,0	409	< 1	0,39	32 (2075)	
P8	DMSO	275, 444	85,4; 23,0	513	74,4	0,85	69 (3029)	< 1
	THF	420	20,0	502	1,5	0,27	82 (3889)	
P9	DMSO	269, 420	86,0; 32,0	490	2	4,56	70 (3401)	< 1
	THF	345, 440	3,2; 3,0	-	-	-	-	
P10	DMSO	273, 398	40,9; 16,7	484	14,9	0,99	86 (4464)	< 1
	THF	379	6,0	465	< 1	0,39	86 (4879)	

Ghi chú: [a]dung dịch; [b]trạng thái rắn; Δv chuyển dịch Stock; Φ_F hiệu suất lượng tử phát quang, τ thời gian sống.

Trên phổ UV-Vis của các phức chất đều xuất hiện các vân hấp thụ ứng với chuyển mức π→π* và n→π* trong phối tử (Bảng 1).

Trong dung môi ethanol, các phức chất Zn(II) đơn nhân **P1-P6** phát xạ mạnh ở vùng 530 - 555 nm, với hiệu suất lượng tử đạt từ 25 - 71%. Các nhóm thế halogen có hiệu ứng -I, +C, nhưng nhìn chung vẫn hút electron trên vòng phenylene, làm gia tăng sự dịch chuyển electron trong phân tử và làm tăng hiệu suất phát quang hơn so với nhóm thế đẩy electron Me và OMe. Còn đối với các phức chất Zn(II) hai nhân, nhóm $-NO_3$ đóng vai trò như hợp phần hút electron nên nhóm thế đẩy electron trên hợp phần salicylaldehyde làm tăng hiệu ứng "kéo - đẩy", dẫn đến hiệu suất phát xạ tăng. Đối với phức chất này, dung môi phân cực DMSO có thể tham gia phối trí với Zn(II) cũng giúp làm ổn định trạng thái kích thích hơn dung môi THF và làm tăng khả năng phát quang. Trong dung môi DMSO, hiệu suất phát quang giảm dần theo thứ tự các nhóm thế **NEt_2** (74,4%) > **OH** (14,9%) > **OCH_3** (4,7%) > **Cl** (2%), phù hợp với khả năng đẩy electron của các nhóm thế này. Đặc biệt, hiệu suất lượng tử của các phức chất **P4** và **P8** (71% và 74,4%) vượt đáng kể so với các phức chất Zn(II) có cấu trúc tương tự được báo cáo trong các tài liệu [1, 4].



Hình 3. Phổ hấp thụ và phổ phát xạ của các phức chất **P1 - P6** trong ethanol và **P7 - P10** trong DMSO.

Ở trạng thái rắn, cường độ phát xạ của các phức chất Zn(II) đơn và hai nhân đều giảm mạnh, nguyên nhân có thể do tương tác liên phân tử dẫn đến dập tắt huỳnh quang ở pha rắn.

Ngoài ra, hai dãy phức chất Zn(II) còn được nghiên cứu tính chất quang bằng phương pháp tính toán TD-DFT [11, 12]. Kết quả tính toán tối ưu cấu trúc, phổ hấp thụ, phổ phát xạ thu được từ mô phỏng khá sát với kết quả quan sát được từ thực nghiệm. Trong đó, sự hấp thụ bắt nguồn từ quá trình chuyển trạng thái singlet S_0 →

S_1^* tương ứng với sự chuyển điện tử từ $\pi \rightarrow \pi^*$ trong phối tử và quá trình phát xạ xảy ra từ trạng thái kích thích singlet S_1 về trạng thái cơ bản singlet S_0. Kết quả này khá phù hợp với giá trị thời gian sống của các phức chất **P1-P10** thu được từ thực nghiệm.

4. KẾT LUẬN

Hai dãy phức chất đơn nhân và hai nhân của Zn(II) chứa phối tử base Schiff được ngưng tụ từ *o-/p*-phenylenediamine với các dẫn xuất của salicylaldehyde đã được tổng hợp và xác định cấu trúc bằng các phương pháp phổ ESI MS, IR, ^{1}H NMR và SC-XRD. Trong các phức chất đơn nhân, Zn(II) có số phối trí 5 với dạng hình chóp đáy vuông, còn ở các phức chất hai nhân Zn(II) lại có số phối trí 4 với cấu trúc tứ diện. Kết quả nghiên cứu tính chất quang cho thấy, đối với các phức chất Zn(II)-salophen đơn nhân, nhóm thế halogen trên hợp phần phenylene làm tăng hiệu suất phát xạ nhiều hơn so với các nhóm thế Me, OMe. Còn các phức chất Zn(II) hai nhân phát quang mạnh hơn trong dung môi phân cực, nhóm thế đẩy electron NEt_2 trên hợp phần salicylaldehyde làm tăng hiệu suất phát xạ lên cao nhất, 74,4% (**P8**). Các phức chất phát quang mạnh này cho thấy tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực như chế tạo vật liệu OLED hay cảm biến huỳnh quang. Bên cạnh việc nghiên cứu thực nghiệm, cấu trúc, tính chất quang của các phức chất còn được nghiên cứu bằng tính toán hóa lượng tử, giúp giải thích các kết quả thực nghiệm.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí từ Đề tài B2023-SPH-05 của Bộ Giáo dục và Đào tạo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kumar N., Roopa N., Bhalla V., and Kumar M. - Beyond zinc coordination: Bioimaging applications of Zn(II)-complexes, Coord. Chem. Rev. **427** (2020) 213550. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213550.
2. Diana, R. and Panunzi, B. - The role of Zinc(II) ion in fluorescence tuning of tridentate pincers: a review, Molecules. **25** (21) (2020) 4984. https://doi.org/10.3390/molecules25214984.
3. Gusev, A. N., Kiskin, M. A., Braga, E. V., Kryukova, M. A., Baryshnikov, G. V., Karaush-Karmazin, N. N., Minaeva, V. A., Minaev, B. F., Ivaniuk, K., Stakhira, P., et al. - Schiff Base Zinc(II) complexes as promising emitters for Blue Organic Light-Emitting diodes. ACS Appl. Electron. Mater. **3** (8) (2021) 3436-3444. https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00402.
4. More, Pawal, S., Lolage, S. and Chavan, S. - Syntheses, structural characterization, luminescence and optical studies of Ni(II) and Zn(II) complexes containing salophen ligand, J. Mol. Struct. **1128** (2016) 419-427. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.08.083.
5. Kumar, R., Singh, B., Gahlyan, P., Kumar, R. and Pani, B. - Recent developments on the colorimetric and fluorometric detection of 3d block metal ions using Schiff base probes, J. Mol. Struct. **1289** (2023) 135859. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135859
6. Mukhtar, S., Hassan, A., Morsy, N., Hafez, T., Hassaneen, H. and Saleh, F. - Overview on synthesis, reactions, applications, and biological activities of Schiff Bases, Egypt. J. Chem. (2021). https://doi.org/10.21608/ejchem.2021.79736.3920.
7. Tang, J., Yin, H. and Zhang, J. - Luminescent zinc complexes as bioprobes for imaging molecular events in live cells, In Elsevier eBooks. (2017) 1-53. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803814-7.00001-0.
8. Srinivas, M., Sulochana, N., Kumar, G., Mahadevan, K. and Naik, H. B. - New Zn(II) Complexes of Substituted bis(Salicylidene)phenyl-1,2-diamino Based Organic Ligands: Synthesis, Photoluminescence, Applications in Forensic Fingerprint and Dye Sensitized Solar Cells, Asian J. Chem. **32** (4) (2020) 945-951. https://doi.org/10.14233/ajchem.2020.22525
9. Kamacı, M. and Kaya, İ. - Synthesis of Metal-Coordinated Poly(azomethine-urethane)s: Thermal Stability, Optical and Electrochemical Properties, J. Inorg. Organomet. Polym. **23** (5) (2013) 1159-1171. https://doi.org/10.1007/s10904-013-9908-8.
10. Shah, R. K., Abou-Melha, K. S., Saad, F. A., Yousef, T., Al-Hazmi, G. a. A., Elghalban, M. G., Khedr, A. M. and El-Metwaly, N. - Elaborated studies on nano-sized homo-binuclear Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II),

and Cu(II) complexes derived from N_2O_2 Schiff base, thermal, molecular modeling, drug-likeness, and spectral, J. Therm. Anal. Cal. **123** (1) (2015) 731-743. https://doi.org/10.1007/s10973-015-4838-z.

11. Pham, V. T., Giang, N. T. M., Dung, T. N., Pham, T. C., Van Meervelt, L. and Hai, L. T. H.- Synthesis, structures and optical properties of a series of zinc(II) complexes bearing salophen ligands derived from 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde, Inorg. Chim. Acta. **586** (2025) 122777. https://doi.org/10.1016/j.ica.2025.122777.
12. Giang, N. T. M., Duong, T. H., Cuong, N. T. and Hai, L. T. H. - Synthesis, Structure and Photophysical Properties of Dinuclear Zinc(II) Complexes with Schiff Base Bearing *p*-Phenylenediamine. Journal of Fluorescence. (2025). https://doi.org/10.1007/s10895-025-04204-2.

Synthesis, structure and photophysical properties of Zn(II) complexes with multidentate Schiff base ligands containing phenylenediamine

Abstract. Two series of mono- and dinuclear Zn(II) complexes bearing Schiff base ligands derived from *o-/p*-phenylenediamine and salicylaldehyde derivatives were synthesized and structurally characterized by ESI MS, IR, ^{1}H NMR spectroscopy and SC-XRD. The mononuclear complexes (**P1-P6**) adopt a quare-pyramidal geometry, whereas the dinuclear complexes (**P7-P10**) exhibit a tetrahedral geometry. Photophysical studies revealed that the Zn(II)-*o*-Salp complexes are only slightly influenced by substituents, while the Zn(II)-*p*-Salp complexes show a pronounced dependence on solvent polarity and the electron-donating/withdrawing nature of the substituents. Several complexes exhibited high photoluminescence quantum yields in solution, such as **P4** (71%) and **P8** (74.4%). Along with the experiment, the structure, absorption and emission spectra of **P1-P10** have been investigated by TD-DFT calculation.

Keywords: Zn(II) complexes, Schiff base, *o-/p*-phenylenediamine, luminescence.

DOI: 10.15625/vap.2025.0142

Study on characteristics and properties of light rare earth concentrates in Vietnam

Nguyen Quang Bac[1], Dao Ngoc Nhiem[1,2], Dao Van Bach[3], Nguyen Duc Hai[3], Nguyen Trung Kien[1,*]

[1] *Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Sicience and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Ha Noi, Viet Nam*
[2]*Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Sicience and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Ha Noi, Viet Nam*
[3] *Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, 298 Cau Dien, Tay Tuu, Ha Noi, Viet Nam*

[*]Email: *nguyentrungkien1009@gmail.com*

Abstract. This research investigates the mineralogical and geochemical properties of light rare earth concentrates from specific deposits in Vietnam, utilising advanced analytical methods including ICP-MS, XRD, XRF, and SEM-EDX. The findings indicate that, despite compositional variations among the deposits, the predominant REE-bearing phase is bastnäsite ($ReFCO_3$), typically situated within a barite ($BaSO_4$) matrix. Silica (SiO_2) is another important part. The Dong Pao deposit contains significantly more fluorite than the Nam Xe deposit, which is quite interesting. ICP-MS analysis shows that total REE oxides make up about 10% of the concentrate. Light REEs (La, Ce, Nd) make up more than 80% of the total REE content. This suggests that the two sites have very similar compositions. The Nam Xe deposit, on the other hand, has much higher levels of radioactive elements (like Th and U) than the Đông Pao deposit. To get the most out of extraction processes, improve the recovery of valuable REEs, and reduce the impact on the environment, it is important to understand the crystalline structure and chemical makeup of these concentrates. This study offers a scientific foundation for the sustainable development and processing of Vietnam's rare earth resources.

Keywords: Bastnäsite, Dong Pao, Nam Xe, total rare earth oxides, Viet Nam.

1. INTRODUCTION

Light rare earth element ore concentrate is described as an essential intermediate product, enriched from raw ore through complex mineral processing operations, which contains a high content of minerals bearing the elements from Lanthanum (La) to Gadolinium (Gd) [1, 2]. This engineered material has emerged as an indispensable input source for global technology value chains-from the fabrication of ultra-high-performance Neodymium-Iron-Boron (NdFeB) permanent magnets for wind turbines and electric vehicle motors to specialized applications in petroleum cracking catalysts, optical glass polishing powders, and advanced luminescent materials [3-5]. These diverse and growing applications have solidified the strategic position of light rare earth element concentrate as a decisive factor for the development of the low-carbon economy and Industry 4.0 sectors, fueling intense geopolitical competition to secure access to and control over this critical resource.

Recent estimates suggest that Vietnam's rare earth reserves could amount to 22 million tons, accounting for approximately 18.9% of the total verified global reserves and placing Vietnam in the second position after China, with major primary deposits concentrated mainly in the Northwest region such as Dong Pao, Nam Xe (Lai Chau province), and Muong Hum (Lao Cai province) [6-9]. However, the mining and beneficiation process to produce this concentrate from these ore bodies has a significant negative impact due to the inherent presence of natural radioactive elements such as thorium and uranium within the parent mineral structures and the capability to cause widespread environmental contamination through the use and disposal of large volumes of strong chemicals, such as sulfuric acid, hydrochloric acid, and complex organic

flotation reagents [10-12]. Recent research has focused considerably on optimizing flotation and magnetic separation methods to enhance the total rare earth oxide (TREO) content from low-grade and mineralogically complex ores, which often feature intricate intergrowths of bastnaesite and monazite with gangue minerals like barite, fluorite, calcite, and iron oxides [13-16]. In addition to the natural geological processes over millions of years that formed the primary and secondary deposits rich in bastnaesite and monazite along tectonic fault zones, the urgent human demand for green technologies and electronic devices has become the primary driver for industrial-scale extraction, while these natural factors, in turn, dictate the complex and refractory nature of the ores [17-18]. Despite these observations, a surprising lack of in-depth and comprehensive studies on the mineralogical-physicochemical characteristics of the concentrate product itself, post-beneficiation from Vietnam's key deposits, is severely hampering the design and development of effective and sustainable downstream hydrometallurgical processes for the separation and purification of individual rare earth elements.

Therefore, the purpose of this study is to conduct a systematic and detailed characterization of representative light rare-earth element ore concentrate samples collected from the Northwest mineralization zone of Vietnam. Specifically, this study aims to address two main objectives: (i) to accurately determine the mineral phase composition, morphology, particle size, and spatial paragenetic relationships between the rare earth-bearing minerals and the associated gangue minerals; and (ii) to analyze the surface chemical properties and molecular structures of the mineral particles within the concentrate, which control their reactivity in acidic solutions. To achieve these objectives, the study will utilize a combination of advanced materials analysis techniques, including X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Through this detailed investigation, the study seeks to provide a robust and reliable fundamental scientific basis to guide the selection and optimization of deep processing technologies, contributing to the development of strategies for managing and exploiting Vietnam's rare earth resources in an effective, value-added, and environmentally responsible manner.

2. MATERIALS AND METHODOLOGY

2.1. Materials

All chemicals and reagents used in this study were of analytical grade. These included nitric acid (HNO_3, 68%, Sigma), hydrogen peroxide (H_2O_2, 30%, Sigma), multi-element standard solutions (Certipur®, Merck KGaA) with concentrations ranging from 0.1 to 100 µg/L, sodium carbonate (Na_2CO_3, Sigma), sodium hydroxide (NaOH, Sigma), hydrochloric acid (HCl, 33%, Sigma), and oxalic acid ($C_2H_2O_4$, 99%, Sigma).

Additionally, rare earth element (REE) mineral samples were collected from the Dong Pao and Nam Xe mines at a depth of 1-2 m below the ground surface. Following collection, the mineral samples were transported to the laboratory, dried in an oven at 110 °C for 24 hours, and subsequently ground into a fine powder for analysis.

2.2. Methodology

2.2.1. Digestion of samples

The solid samples were first homogenized, and a precise quantity of approximately 0.25 g was weighed on an analytical balance (Sartorius AG, Model CPA225D, accuracy ± 0.00001 g). Subsequently, the sample was subjected to strong acid digestion using a microwave digestion system (CEM Corporation, Model MARS 6). The digestion procedure involved the addition of 5 mL of 68% HNO_3 and 2 mL of 30% H_2O_2 into a Teflon® digestion vessel. The mixture was heated according to a controlled temperature program, reaching 180 °C and held for 20 minutes [19]. After cooling to room temperature, the resulting solution was diluted to a final volume of 50 mL with Type I deionized water (conductivity < 0.055 µS/cm).

2.2.2. Trace Element Analysis by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)

Analysis was performed on an ICP-MS system (Agilent Technologies, Model 7800). The instrument operating conditions were optimized for maximum sensitivity and stability, including an RF power of 1550 W, a carrier gas flow rate of 1.05 L/min, and a plasma gas flow rate of 15 L/min. An internal standard solution was introduced online to correct for instrument signal drift and matrix effects. Calibration curves were constructed using a series of multi-element standard solutions with concentrations ranging from 0.1 to 100 µg/L. To ensure data validity, stringent quality control measures were implemented. Reagent blanks and method blanks were analyzed after every 10 samples to monitor for contamination. Triplicate measurements were performed for 10% of the total samples to assess method precision. A Certified Reference Material (CRM), such as NIST SRM 1640a (Trace Elements in Natural Water), was analyzed to verify accuracy. Recovery rates for target elements were required to be within the acceptance range of 85–115% (ISO/IEC 17025:2017).

2.2.3. Phase Structure Analysis by X-Ray Diffraction (XRD)

XRD analysis was conducted to identify the crystalline phases present in the samples. This technique operates on the principle of Bragg's law, whereby monochromatic X-rays impinging on a crystalline sample are diffracted at specific angles (2θ) that are characteristic of the interplanar spacing (d-spacing) of the crystal lattice according to the Bragg equation: $n\lambda=2d\sin\theta$.

2.2.4. Morphological and Elemental Microanalysis by SEM-EDX

SEM was used to obtain high-resolution images of the sample's surface morphology. An electron beam is focused and scanned across the sample surface. The interaction between the electron beam and the sample generates various signals (e.g., secondary electrons, backscattered electrons), which are used for imaging. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX or EDS), an ancillary technique, allows for the analysis of elemental composition at specific micro-locations on the sample by detecting the characteristic X-rays emitted as a result of electron beam excitation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. SEM images and EDX of REE minerals

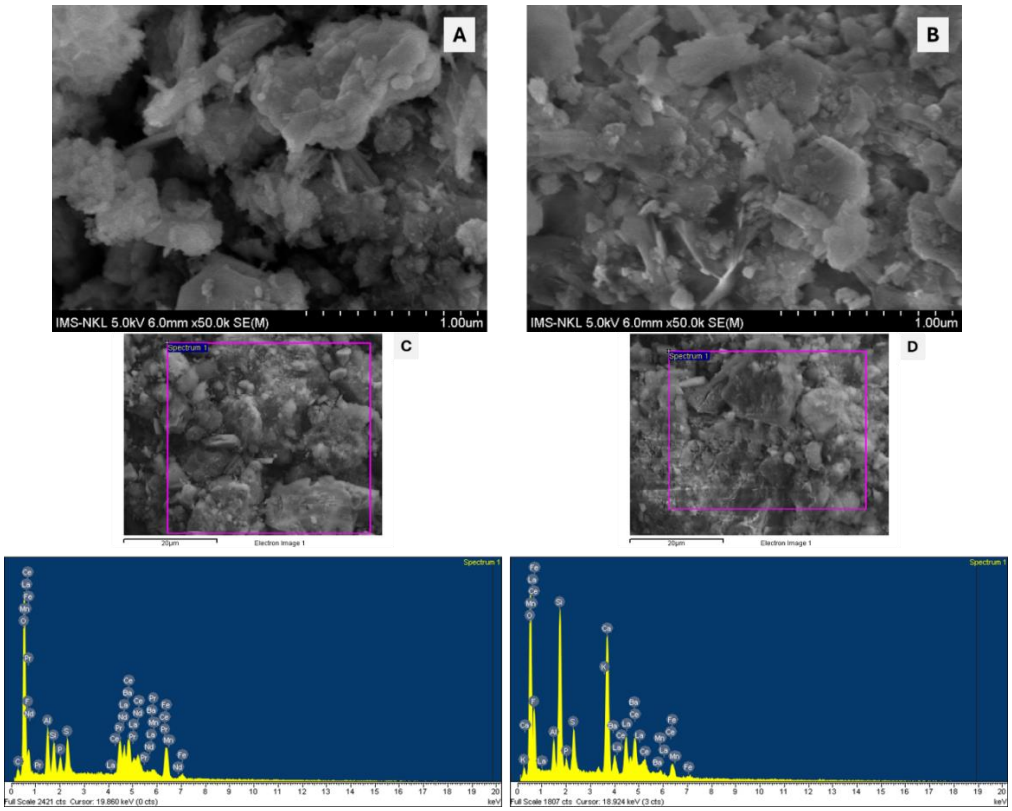


Figure 1. SEM images and EDX results of A, C) REE mineral at Nam Xe; B, D) REE mineral at Dong Pao.

Mineral samples collected from the Nam Xe and Dong Pao rare earth mines were transported to the laboratory, dried, and ground for use in subsequent experiments in this study. The morphology, including the resulting particle size and the elemental composition determined by EDX (Energy-Dispersive X-ray) analysis, is presented in Figure 1.

The results indicate that the particle size after grinding is relatively small, measuring only a few micrometers. This suggests that the post-processing particle size is suitable for the recovery of total rare earth oxides (TREO) using chemical methods. There is a notable similarity in the minerals obtained from the two mines; both exhibit a flake-like (lamellar) morphology. However, the structure of the sample from the Nam Xe mine is less uniform. Furthermore, the EDX results confirm the presence of REEs in both samples. The initial data reveal a considerable difference between the two locations, with the REE content in the sample from the Dong Pao mine being higher than that from the Nam Xe mine. A critical factor in the recovery of TREO from minerals is a thorough understanding of their mineralogical and petrographic composition, which will be discussed based on the results presented in the following section.

3.2. Characteristics of REE minerals

The mineral sample was ground and analyzed for its mineralogical composition by XRD. The results are presented in Figure 2 and Table 1.

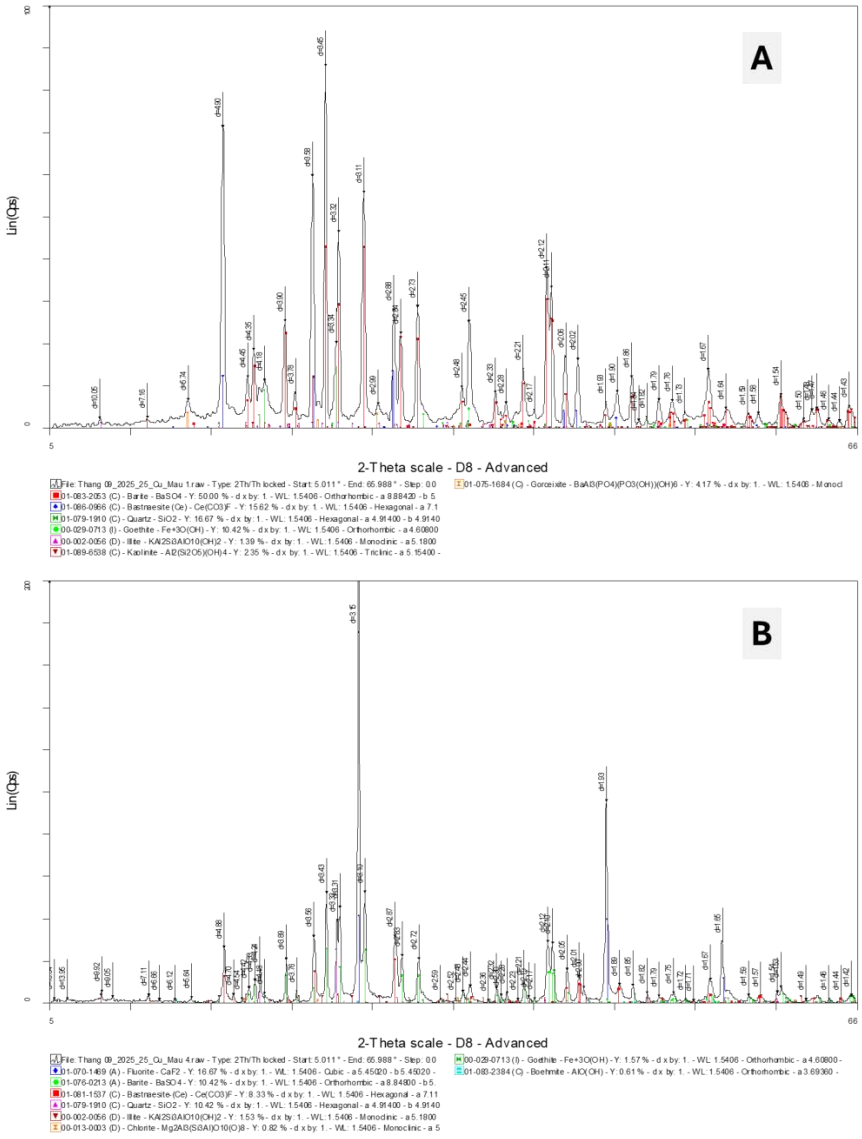


Figure 2. XRD pattern of REE mineral A) REE mineral at Nam Xe; B) REE mineral at Dong Pao.

Table 1. Mieral composition in REE mineral

Sample	Mineral Composition	Content (%)
Nam Xe	Barite – $BaSO_4$	54 – 56
	Bastnaesite – $Ce(CO_3)F$	22 – 24
	Silicate - SiO_2	4 – 6
	Illite + Clorite	2 – 4
	Geothite - $Fe_2O_3.H_2O$	7 – 9
	Goroeixite-$BaAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$	1 – 3
Dong Pao	Fluorite – CaF_2	40 – 42
	Barite – $BaSO_4$	22 – 24
	Bastnaesite – $Ce(CO_3)F$	16 – 18
	Silicate - SiO_2	6 – 8
	Illite + Clorite	5 – 7
	Geothite - $Fe_2O_3.H_2O$	1 – 3
	Bomite – AlO.OH	≤ 1

The investigation into the mineralogy demonstrates the presence of other significant phases, including fluorite (CaF_2), whose relative abundances vary between the assessed locations (Figure 2). Data reveals a notable distinction between the deposits, with the Dong Pao deposit containing significantly more fluorite than the Nam Xe deposit. This compositional variance suggests differing geological formation conditions or post-depositional alteration histories, which are consistent with heterogeneous mineralizing fluid compositions. A critical finding from the data is the variation in the grade of the primary ore mineral, bastnäsite ($Ce(CO_3)F$). The Nam Xe deposit presents as a higher-grade REE ore, with a bastnäsite concentration of 22–24%, compared to 16–18% at the Dong Pao deposit. This immediately suggests a higher intrinsic value per ton of ore at Nam Xe, assuming comparable recovery rates (Table 1).

The two sites exhibit a distinct inverse relationship between barite ($BaSO_4$) and fluorite (CaF_2) content: Nam Xe is unequivocally a barite-dominant deposit. With barite constituting 54–56% of the mineral mass, it is the principal matrix hosting the bastnäsite. The metallurgical challenge here is primarily the separation of bastnäsite from a dense, sulfate-rich gangue. On the other hand, Dong Pao is best characterized as a fluorite-dominant deposit. Fluorite makes up 40–42% of the ore, making it the primary gangue mineral, while barite is present in a lesser (though still significant) amount of 22–24%.

This compositional heterogeneity is the single most important factor for process design. For the Nam Xe ore, the focus must be on the flotation and separation of bastnäsite from a high-density barite gangue. The process will require reagents specifically tailored to depress barite while recovering the REE-bearing fluorocarbonate. While for the Dong Pao ore, the strategy is more complex. The high fluorite content presents both a challenge and an opportunity. While it complicates the REE flotation circuit, the fluorite itself could potentially be recovered as a valuable co-product (e.g., acid-grade fluorspar). The metallurgical flowsheet must therefore consider a multi-mineral separation to maximize value, accounting for the selective flotation of bastnäsite, fluorite, and the depression of the remaining barite and silicates.

3.3. Chemical composition of REE minerals

To obtain a precise and detailed understanding of the samples' chemical composition, ICP-MS was employed. The results are presented in Table 2.

The assertion that LREEs (La, Ce, Nd) dominate is well-supported by the data, confirming a mineralogy centered on an LREE-bearing phase like bastnäsite (Table 2). This quantitative analysis unequivocally identifies the Dong Pao deposit as the higher-grade ore, containing approximately 25% more total REEs than Nam Xe. This finding is particularly insightful as it appears to contradict the earlier mineralogical data that suggested a higher percentage of the host mineral bastnäsite at Nam Xe. This discrepancy suggests either that the bastnäsite at Dong Pao is more enriched in REEs, or that other REE-bearing minerals, not fully quantified by XRD, are present.

The ICP-MS data provides a clear chemical fingerprint of the gangue mineralogy, highlighting major differences that will directly impact processing: Calcium (Ca) and Fluorite: The data powerfully confirms the mineralogical distinction. Dong Pao's calcium content (~24.6%) is nearly nine times higher than Nam Xe's (~2.8%), cementing its identity as a high-fluorite system. Iron (Fe) and Manganese (Mn): A critical difference not mentioned in the initial text is the massive enrichment of iron and manganese in the Nam Xe sample. Nam Xe contains over 15 times more iron (~5.9% vs. ~0.4%) and nearly 4 times more manganese (~2.1% vs. ~0.6%) than Dong Pao. This high Fe/Mn content points to a more complex gangue matrix (e.g., goethite) that can significantly complicate hydrometallurgical leaching and extraction steps. Silicon (Si): Conversely, Dong Pao is richer in silicon (18.7% vs. 11.5%), which will influence reagent consumption during flotation and leaching.

The initial text's assessment of radioactive elements is partially incorrect and misses the key point. While Uranium (U) levels are comparable between the two sites, the critical differentiator is Thorium (Th). The Nam Xe deposit is heavily penalized by its Thorium content (250 mg/kg), which is more than double that of Dong Pao (115 mg/kg). This “Thorium penalty” is a major economic and environmental liability, as it requires costly, specialized steps in the refining process to remove the radioactive element and manage the resulting waste stream.

Table 2. Chemical composition of REE minerals

	Nam Xe	Dong Pao
Si (%)	11.46	18.67
P (mg/kg)	8225.54	8096.85
Ca (mg/kg)	27794.81	246158.56
Mn (mg/kg)	20856.55	5739.22
Fe (mg/kg)	58987.98	3819.70
Y (mg/kg)	294.74	568.22
La (mg/kg)	33558.82	42541.92
Ce (mg/kg)	44245.29	55855.52
Pr (mg/kg)	3961.07	4737.67
Nd (mg/kg)	11186.44	12929.07
Sm (mg/kg)	626.29	751.81
Eu (mg/kg)	190.17	170.75
Gd (mg/kg)	3410.62	4259.69
Dy (mg/kg)	82.16	88.62
Ho (mg/kg)	10.41	11.64
Er (mg/kg)	50.64	59.44
Th (mg/kg)	249.96	115.14
U (mg/kg)	146.70	163.05

4. CONCLUSIONS

This study provides a comprehensive comparative analysis of the rare earth element (REE) mineral resources from the Nam Xe and Dong Pao mines, revealing two fundamentally distinct ore bodies that require unique processing strategies. Although both deposits are characterized by the LREE-bearing mineral bastnäsite, their surrounding gangue mineralogy, overall grade, and contaminant profiles are profoundly different. The Nam Xe deposit is defined as a barite-dominant system, significantly enriched in iron and manganese. In stark contrast, the Dong Pao deposit is a fluorite-dominant system with a higher silicate content. Crucially, direct chemical analysis by ICP-MS revealed that the Dong Pao deposit possesses a higher overall REE grade (12.2%) than Nam Xe (9.8%), despite mineralogical analysis suggesting Nam Xe contained more of the host mineral. This highlights the importance of comprehensive chemical analysis to determine true ore value. However, the economic potential of the Nam Xe deposit is significantly hampered

by a high concentration of thorium (250 mg/kg), a radioactive penalty element that incurs substantial costs for removal and waste management.

Conflict of Interest. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements. This research is funded by Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under grant number NCUD.01-2024.24.

REFERENCES

1. Gupta, C. K., & Krishnamurthy, N. (2015). Extractive Metallurgy of Rare Earths (2nd ed.). CRC Press.
2. Jordens, A., Cheng, Y. P., & Waters, K. E. (2013). A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. Minerals Engineering, 41, 97-114.
3. Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. Geoscience Frontiers, 10(4), 1285-1303.
4. Haque, N., Hughes, A., Lim, S., & Vernon, C. (2014). Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. Resources, 3(4), 614-635.
5. Lavecky, P., Smith, M. P., & Rollat, A. (2017). The role of rare earth elements in the circular economy. Johnson Matthey Technology Review, 61(3), 170-181.
6. U.S. Geological Survey. (2022). Mineral commodity summaries 2022. U.S. Geological Survey.
7. Giat, V. D., Hau, V. T., & Hue, N. T. (2021). Mineralogical and geochemical characteristics of the Dong Pao rare earth deposit, Lai Chau province, Vietnam. Vietnam Journal of Earth Sciences, 43(1), 1-15.
8. Mai, T. T., Pham, T. H., & Le, T. S. (2020). Geological features and mineral resources in the Northwest Vietnam. Journal of Geology, Geophysics and Environment, 44(2), 1-13.
9. Tran, T. D., Ngo, X. D., & Bui, V. N. (2019). Potential and orientation for sustainable development of rare earth resources in Vietnam. VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences, 35(1).
10. Machacek, E., & Fold, N. (2014). Environmental impacts of rare earth element mining in China. In The E-Waste Crisis (pp. 95-110). Routledge.
11. Golev, A., Scott, M., Erskine, P. D., Ali, S. H., & Ballantyne, G. R. (2014). Rare earths: Environmental issues and waste management. Environmental Science & Technology, 48(17), 10097-10105.
12. Verplanck, P. L., & Hitzman, M. W. (2016). Rare earth elements: A frontier in geology, and the environment. Society of Economic Geologists.
13. Le, T. H. (2023). Study on flotation of bastnaesite from Nam Xe rare earth ore, Vietnam. Journal of Mining and Earth Sciences, 64(1), 53-61.
14. Nguyen, T. H., Tran, T., & Do, T. O. (2021). An overview of rare earth ores beneficiation in Vietnam. Inżynieria Mineralna, 2, 141-150.
15. Vo, X. Q., & Nguyen, V. C. (2020). Study on technology of processing rare earth ore of Muong Hum, Lao Cai. Journal of Science and Technology on Mining and Metallurgy, 61(4), 85-91.
16. Verplanck, P. L., & Hitzman, M. W. (2016). Rare earth elements: A frontier in geology, and the environment. Society of Economic Geologists.
17. Chakhmouradian, A. R., & Wall, F. (2012). Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). Elements, 8(5), 333-340.
18. Goodenough, K. M., Schilling, J., Jonsson, E., Kalvig, P., Charles, N., Tuduri, J., & Deady, E. A. (2018). Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting. Ore Geology Reviews, 92, 697-727.
19. Kingston, H.M. and Jassie, L.B., 1988. Fundamental relationships in acid decomposition of samples for elemental analysis using microwave energy. MRS Online Proceedings Library, 124(1), 121-128.

DOI: 10.15625/vap.2025.0143

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano ZnO bằng phương pháp sol-gel, ứng dụng để xử lý methylene blue và Cr(VI) trong dung dịch nước

Võ Văn Tân*, Phan Thị Thu Trang

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

*Email: *vovantan@dhsphue.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Kẽm oxit (ZnO) là một vật liệu đa chức năng quan trọng có ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học. Là một oxit bán dẫn đầy hứa hẹn (năng lượng liên kết exciton lớn (60 meV và dải rộng Eg = 3,37 eV), ZnO có các đặc tính hóa - lý tuyệt vời, ổn định nhiệt và hóa học cao, bảo vệ tia cực tím hoặc điện tử, quang tử, quang học độc đáo và tính năng phát quang [1, 2]. Quá trình tổng hợp nano ZnO đơn giản, chi phí thấp và có thể thu được với nhiều dạng hình thái khác nhau bằng cách sử dụng các phương pháp tiếp cận vật lý và hóa học [3, 4]. Nhiều nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano ZnO theo các hướng chính là: nano ZnO và nano ZnO pha tạp. Nano ZnO có đường kính < 100 nm, sẽ có diện tích bề mặt lớn so với kích thước và hoạt tính xúc tác cao. Ngoài việc sử dụng nano ZnO là trong kem chống nắng, vì chúng hấp thụ hiệu quả ánh sáng cực tím, chúng cũng đang được nghiên cứu để tiêu diệt các vi sinh vật có hại trong bao bì, vải dệt chống nắng và đặc biệt là quang xúc tác xử lý môi trường [2, 3, 5].

Có nhiều phương pháp tổng hợp nano ZnO như: phương pháp sol-gel [6-8], phương pháp thủy nhiệt [9, 10] lắng đọng điện hóa, lắng đọng hơi hóa học, phân hủy nhiệt, phương pháp siêu âm, phương pháp đốt có hỗ trợ vi sóng, phương pháp đốt cháy bằng laser, tổng hợp nhiệt, quá trình anot hóa, đồng kết tủa, điện di và kết tủa [2, 11, 12].

Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano ZnO là loại vật liệu đơn giản, dễ tổng hợp, giá thành rẽ, thân thiện với môi trường bằng phương pháp sol-gel và ứng dụng làm vật liệu hấp phụ, quang xúc tác để xử lý dung dịch xanh metylen, cũng như làm vậhcũng như làm để xử lý Cr(VI) có trong dung dịch nước.

2. THỰC NGHIỆM

+ Hóa chất

Các loại hóa chất sử dụng đều có độ sạch phân tích: Zn(NO3)2.6H2O, PVA, xanh methylen (MB) C16H18N3SCl (Merck), K2Cr2O7, NH4OH, HNO3, NaOH, (TQ).

+ Thiết bị và phương pháp

Phân tích nhiệt TGA – DTA được thực hiện trên máy SETARM LABSYS EVO (Pháp), phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên máy D8 ADVANCE, BRUKER (Đức), phổ hồng ngoại IR được đo trên máy PRESIRE SHIMADZU, phổ UV-VIS được ghi trên máy SHIMADZU, model UV 1800, Nhật Bản và ảnh SEM được chụp trên máy Hitachi S-4800 (Nhật Bản).

+ Tổng hợp vật liệu

- Tiến hành nghiên cứu tổng hợp nano ZnO bằng phương pháp sol – gel: Nhỏ từng giọt dung dịch PVA đã được hòa tan trong nước 60 ℃ vào bình tam giác đựng dung dịch muối nitrat kẽm, với tỉ lệ mol PVA/ Zn^{2+} là 2/1. Rồi khuấy trộn liên tục trên máy khuấy từ gia nhiệt ở 60 ℃. Điều chỉnh pH của hỗn hợp bằng dung dịch NaOH loãng để thu được dung dịch có pH = 8. Hệ gel đồng nhất thành dung dịch màu đục tạo thành, tiếp tục khuấy từ gia nhiệt ở 80 ℃ trong 2 giờ, sau đó để nguội tự nhiên trong 24 giờ. Sấy hỗn hợp ở

80 ℃ đến khi thu được gel khô có dạng khối xốp màu vàng. Cuối cùng nung sản phẩm này ở nhiệt độ xác định trong 1 giờ, để nguội thu được vật liệu nano ZnO.

+ Ứng dụng vật liệu

- Ứng dụng hấp phụ và quang xúc tác xử lý MB trong dung dịch nước: Cho 0,1 g nano ZnO vào 10 mL dung dịch MB có nồng độ chính xác 0,05 ppm, (được xác định bằng phương pháp trắc quang UV-VIS ở bước sóng 665 nm). Để khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu nano ZnO, hỗn hợp được bọc kín bằng giấy than; để khảo sát khả năng quang xúc tác, hỗn hợp được phơi dưới ánh nắng mặt trời. Cả hai trường hợp đều được thực hiện trong các điều kiện như nhau và lắc đều trong khoảng thời gian xác định, sau đó ly tâm để tách vật liệu và xác định nồng độ dung dịch xanh methylen còn lại.

Hiệu suất hấp phụ và quang xúc tác xử lý MB được tính theo công thức (1).

$$\boldsymbol{H}\% = \frac{\boldsymbol{C_o - C_{cb}}}{\boldsymbol{C_o}} . \boldsymbol{100}\% \quad (1)$$

trong đó: C_o là nồng độ của dung dịch MB ban đầu (ppm); C_{cb} là nồng độ dung dịch MB tại thời điểm cân bằng (ppm).

- Ứng dụng hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch nước: Cho 0,1 g nano ZnO vào 10 mL dung dịch $Cr_2O_7^{2-}$ có nồng độ chính xác 0,01 ppm (được pha từ $K_2Cr_2O_7$). Để khảo sát khả năng hấp phụ Cr(VI) của vật liệu nano ZnO, hỗn hợp được thực hiện trong các điều kiện xác định với khoảng thời gian nhất định. Rồi ly tâm để tách vật liệu và xác định nồng độ dung dịch $Cr_2O_7^{2-}$ còn lại bằng phương pháp trắc quang UV-VIS ở bước sóng 350 nm.

Hiệu suất hấp phụ Cr(VI) (*H%*) của vật liệu nano ZnO được tính theo công thức (1). Trong đó: C_o: là nồng độ của Cr(VI) ban đầu (mg/L); C_{cb}: là nồng độ Cr(VI) khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L).

Dung lượng hấp phụ Cr(VI) *(Q)*, (mg/g) của nano ZnO được tính theo công thức (2)

$$\boldsymbol{Q} = \frac{\boldsymbol{C_o - C_{cb}}}{\boldsymbol{m}} . \boldsymbol{V} \quad (2)$$

trong đó: C_o là nồng độ của Cr(VI) ban đầu (mg/L); C_{cb} là nồng độ Cr(VI) khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L); *m*: khối lượng vật liệu hấp phụ (g); *V*: thể tích dung dịch Cr(VI) (L)

Sử dụng phần mềm excel và origin để xử lý số liệu và vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ bởi các yếu tố khảo sát.

+ Phương pháp đặc trưng vật liệu

Thành phần pha của các mẫu vật liệu nano ZnO được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD).Hình thái của vật liệu và kích thước hạt được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM). Các liên kết trong vật liệu được nghiên cứu thông qua phổ hồng ngoại IR. Khả năng hấp phụ, xúc tác quang phân hủy MB và khả năng hấp phụ Cr(VI) được xác định bằng phương pháp UV-VIS.

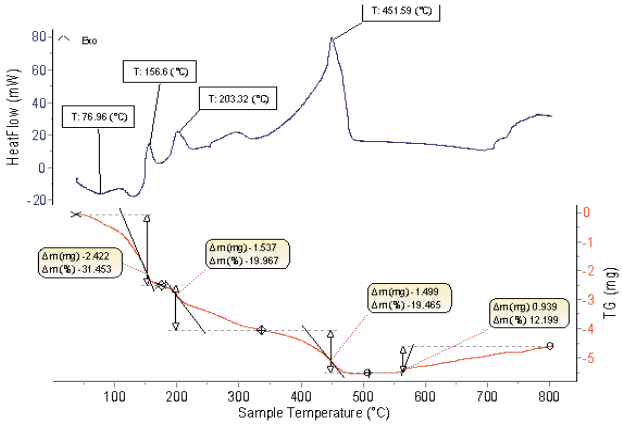
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp vật liệu nano ZnO

+ Phân tích nhiệt mẫu vật liệu nano ZnO

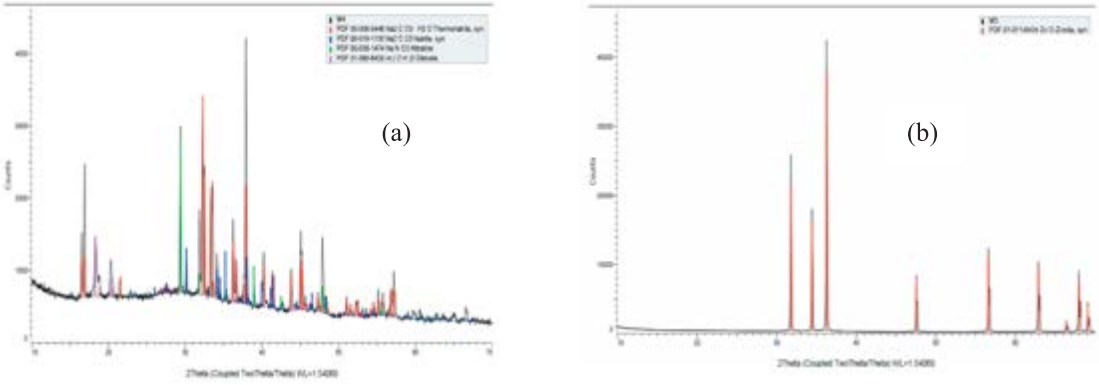
Kết quả phân tích nhiệt của mẫu vật liệu nano ZnO, được trình bày trên Hình 1.

Từ giản đồ TG ở Hình 1, cho thấy sự phân huỷ nhiệt của gel vật liệu chủ yếu xảy ra khi nung từ nhiệt độ phòng đến 800 ℃ xảy ra các giai đoạn như sau: Ở khoảng nhiệt độ từ 40 ℃ đến 156,6 ℃, đường TG cho thấy giảm khối lượng 31,45% do quá trình mất nước từ trong gel vật liệu; từ 156,6 ℃ đến 203,32 ℃, ứng với sự giảm khối lượng 19,96% do quá trình mất nước kết tinh, đốt cháy PVA có trong mẫu; từ 203,32 ℃ đến 451,59 ℃, ứng với sự giảm khối lượng 19,46% do tiếp tục xảy ra quá trình đốt cháy PVA còn dư trong mẫu và quá trình đốt cháy gốc nitrat; từ 500 ℃ đến 800 ℃ đường TG có tăng nhẹ và tiến đến hoàn chỉnh vật liệu ZnO.



Hình 1. Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu ZnO

+ Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến quá trình hình thành vật liệu ZnO



Hình 2. Giản đồ XRD của mẫu nano ZnO. Nung ở nhiệt độ 400 ℃; (b) nung ở nhiệt độ 900 ℃

Để đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến quá trình hình thành pha của vật liệu nano ZnO, các thí nghiệm được tiến hành nghiên cứu tổng hợp với tỉ lệ mol PVA/ Zn^{2+} là 2/1; khuấy trộn liên tục trên máy khuấy từ gia nhiệt ở 60 ℃; pH của hỗn hợp bằng 8. Hệ gel đồng nhất thành dung dịch màu đục; để muối 1 ngày; sấy hỗn hợp ở 80 ℃ đến khi thu được gel khô dạng khối xốp màu vàng. Nhưng nhiệt độ nung trong lò được khảo sát lần lượt 400 ℃ đến 900 ℃ với thời gian nung 1 giờ. Thành phần pha vật liệu được xác định bằng phương pháp XRD và trình bày trên Hình 2.

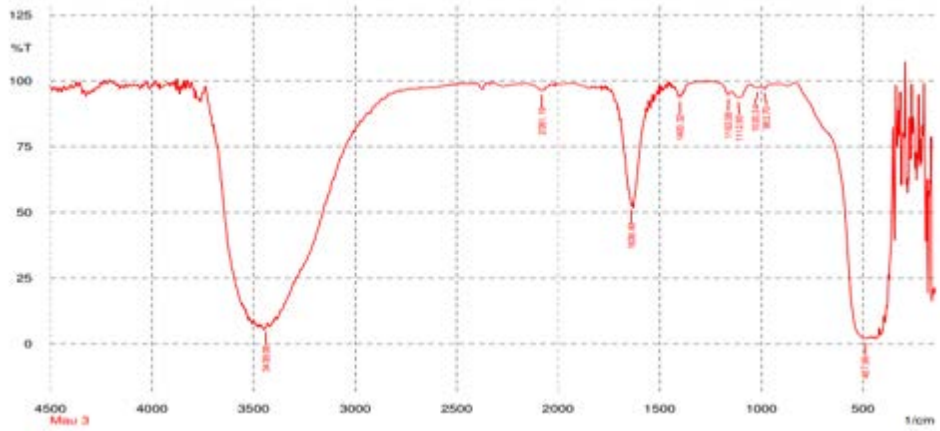
Từ kết quả giản đồ XRD của vật liệu nano ZnO trên Hình 2a và Hình 2b, có thể thấy khi nung ở 400 ℃ mức độ tinh thể hóa pha zincite chưa thể hiện rõ. Khi tăng nhiệt độ nung đến 900 ℃ thì mức độ tinh thể hóa của pha zincite đều đạt yêu cầu. Vì vậy, chúng tôi chọn điều kiện nhiệt độ nung là 900 ℃ để tổng hợp vật liệu ZnO.

3.2. Đặc trưng của mẫu vật liệu nano ZnO đã được tổng hợp

+ Phổ hồng ngoại của vật liệu nano ZnO

Liên kết hoá học của vật liệu nano ZnO được xác định bằng phổ hồng ngoại (IR) được trình bày ở Hình 3.

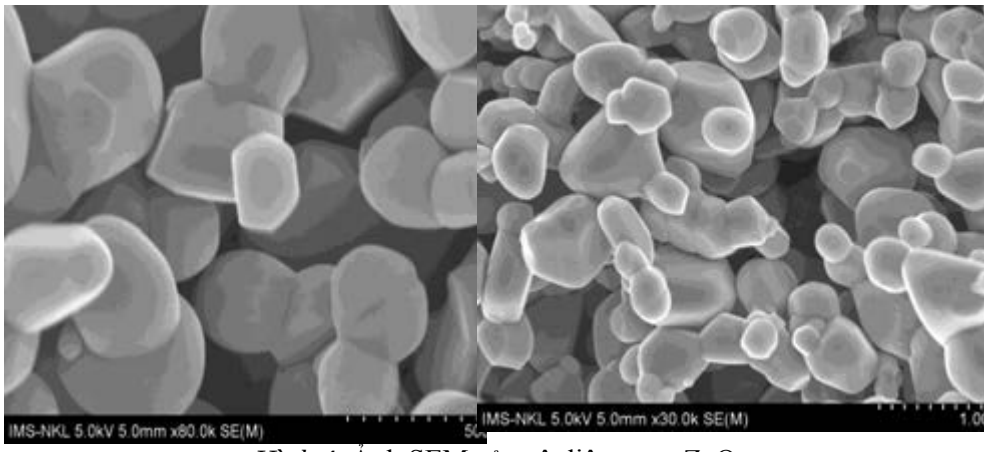
Phổ hồng ngoại IR của vật liệu nano ZnO trên Hình 3, cho thấy các pic ở vị trí 3439,08 cm^{-1} đặc trưng cho các liên kết nhóm hydroxyl (-OH); 2 dãy phổ dao động từ pic ở vị trí 1400,32 cm^{-1} đến vị trí 1163,08 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-O; các vị trí pic 487,99 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết Zn-O trong cấu trúc của vật liệu nano ZnO.



Hình 3. Phổ hồng ngoại IR của vật liệu nano ZnO

+ Hình thái của vật liệu nano ZnO

Hình thái học và kích thước hạt tinh thể của vật liệu nano ZnO được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả chỉ ra ở Hình 4.



Hình 4. Ảnh SEM của vật liệu nano ZnO

Từ kết quả trên Hình 4, có thể thấy: Sản phẩm là vật liệu nano ZnO đã tổng hợp có cấu trúc đa diện, sắp xếp xen kẽ tạo thành các hốc sâu, kích thước hạt tương đối đồng đều trung bình khoảng 50 nm đến 100 nm.

3.3. Ứng dụng của vật liệu nano ZnO

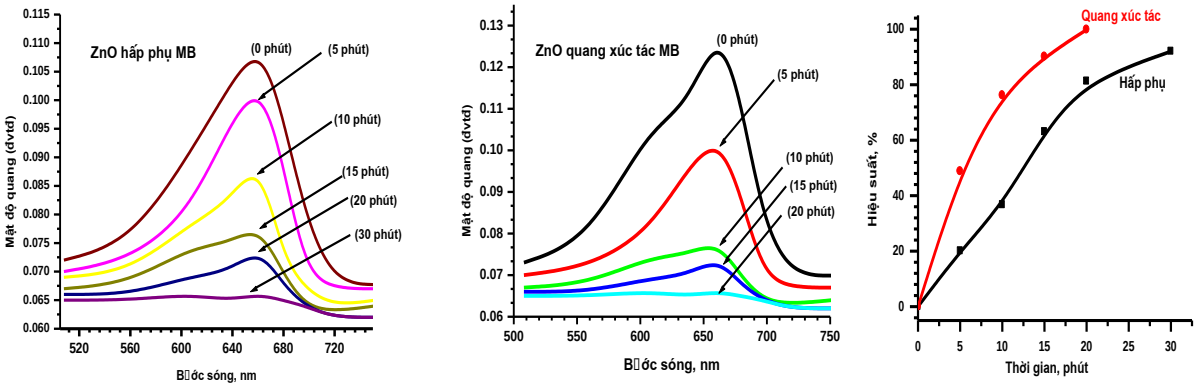
+ Ứng dụng hấp phụ và quang xúc tác phân hủy dung dịch MB bằng vật liệu nano ZnO

Tiến hành khảo sát song song khả năng hấp phụ trong bóng tối và hoạt tính quang xúc tác phân hủy dung dịch MB dưới ánh sáng mặt trời bằng vật liệu nano ZnO trong các khoảng thời gian t = 5; 10; 15; 20; 30 phút.

* Kết quả phổ UV–VIS của vật liệu nano ZnO hấp phụ MB trong bóng tối được trình bày trên Hình 5a và quang xúc tác phân hủy dung dịch MB dưới ánh sáng mặt trời, được trình bày trên Hình 5b. Hiệu suất hấp phụ xanh methylen MB và hiệu suất quang xúc tác xử lý MB theo thời gian được chỉ ra ở Hình 5c.

Từ Hình 5 có thể thấy, khi để trong bóng tối (5a) vật liệu nano ZnO có khả năng hấp phụ xanh methylen, hiệu suất xử lý MB (5c) tăng chậm theo thời gian từ 5 phút đến 30 phút; trong khi đó khả năng hấp phụ và quang xúc tác của vật liệu nano ZnO dưới ánh sáng mặt trời (5b) xử lý MB tăng rất nhanh theo thời gian từ 5 đến 20 phút. Khả năng hấp phụ và quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu nano ZnO dưới ánh sáng mặt trời (5c) đạt tuyệt đối sau 20 phút với hiệu suất xử lý 99,85%.

So với các công trình trước đây, chúng tôi đã tổng hợp các loại vật liệu peroskite bằng phương pháp sol-gel: $LaFeO_3$ [6]; $YFeO_3$ [7]; $PrFeO_3$ [8], phương pháp thủy nhiệt $LaFeO_3$ [9, 10], để khảo sát khả năng hấp phụ và quang xúc tác phân hủy dung dịch MB dưới ánh sáng mặt trời, trong cùng thời gian 75 phút; cho hiệu suất xử lý dung dịch MB theo thứ tự là: 84,00%; 84,22%; 75,58%; 86,52%.



(a) (b) (c)

Hình 5. (a) Phổ UV–VIS của dung dịch MB được nano ZnO hấp phụ
(b) Phổ UV–VIS của của dung dịch MB được nano ZnO quang xúc tác xử lý
(c) Hiệu suất hấp phụ và quang xúc tác phân hủy dung dịch MB của nano ZnO

Trong trường hợp này, vật liệu nano ZnO tổng hợp bằng phương pháp sol-gel có sử dụng PVA sẽ điều chế được sản phẩm nano ZnO có diện tích bề mặt lớn làm tăng khả năng hấp phụ và quang xúc tác. Do đó, vật liệu này đã phân hủy dung dịch MB trong khoảng thời gian 20 phút với hiệu suất 99,85% là tốt hơn các vật liệu trước đây. Khả năng quang xúc tác của vật liệu nano ZnO là do vật liệu có cấu trúc đa diện, sắp xếp xen kẽ tạo thành các hốc sâu, có nhiều lỗ và tương đối xốp. Vì vậy, chúng có khả năng bắt photon của ánh sáng mặt trời tốt hơn các trường hợp trên:

$$\text{Nano ZnO} + h\nu \rightarrow e^-_{CB} + h^+_{VB}$$

$$e^-_{CB} + O_2 \rightarrow \bullet O_2^-$$

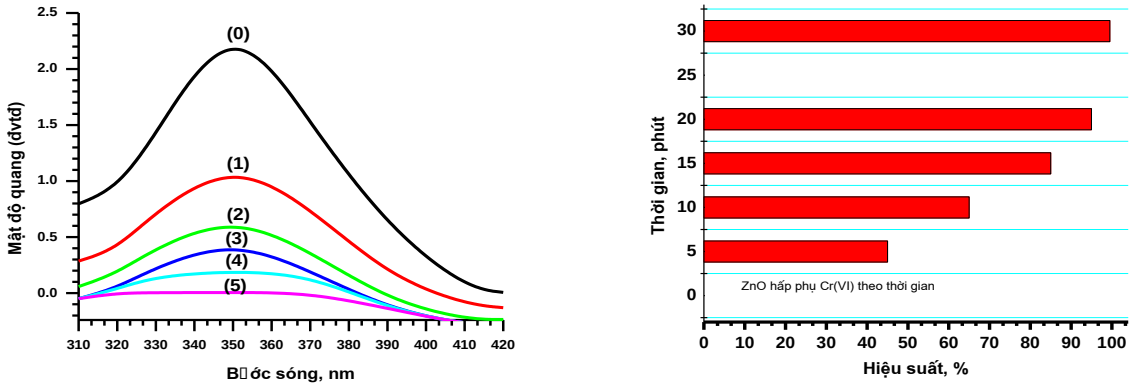
$$OH^- + h^+_{VB} \rightarrow \bullet OH$$

$$\bullet O_2^- \,\&\, \bullet OH + MB \rightarrow \text{sản phẩm phân hủy và } CO_2 + H_2O$$

Nhờ các lỗ xốp và các hốc sâu vật liệu đó có thể hấp phụ và phản ứng nhanh chóng với các nhóm hydroxyl OH^- và •OH, các gốc sau đó được hình thành. Dưới sự kích thích của ánh sáng khả kiến, điện tử trong vùng dẫn và lỗ trống trong vùng hóa trị có thể dễ dàng tạo ra. Một số các điện tử ở trong vùng dẫn; số điện tử khác sẽ được chuyển sang trạng thái bẫy điện tử. Đồng thời, các lỗ trống trong vùng hóa trị sau đó có thể phản ứng với nhóm hydroxyl OH^- để tạo thành gốc •OH. Như vậy, có thể thấy rằng các lỗ xốp xen kẽ trong vật liệu nano ZnO này đóng vai trò quan trọng là quang xúc tác, nên có khả năng phân hủy MB rất tốt. Điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu nêu trên.

+ Ứng dụng hấp phụ xử lý dung dịch Cr(VI) bằng vật liệu nano ZnO

Phổ UV-VIS khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch nước bằng vật liệu nano ZnO được trình bày ở Hình 6a. Hiệu suất hấp phụ xử lý Cr(VI) trong dung dịch nước bằng vật liệu nano ZnO được trình bày ở Hình 6b.

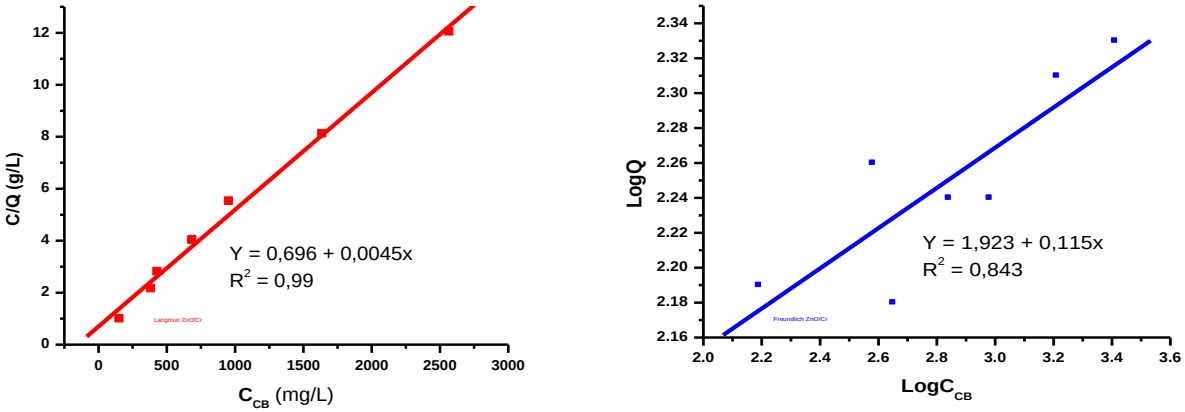


(a) (b)

Hình 6. (a) Phổ UV–VIS của dung dịch Cr(VI) được nano ZnO hấp phụ
(b) Hiệu suất hấp phụ Cr(VI) của nano ZnO theo thời gian

Từ kết quả nghiên cứu trên Hình 6, có thể thấy rằng vật liệu nano ZnO có khả năng hấp phụ dung dịch chứa Cr(VI) rất tốt. Hiệu suất hấp phụ Cr(VI) cũng tăng theo thời gian. Khi tăng thời gian hấp phụ từ 5 phút đến 30 phút, khả năng hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu tăng dần và đạt cân bằng tại 30 phút với hiệu suất đạt được 99,80%.

+ Đẳng nhiệt hấp phụ Cr(VI) bằng vật liệu nano ZnO theo Langmuir và Freundlich



(a) (b)

Hình 7. Đẳng nhiệt hấp phụ Cr(VI) bằng vật liệu nano ZnO
(a) Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir; (b) Dạng tuyến tính của phương trình Freundlich

Hình 7a biểu diễn phương trình đẳng nhiệt hấp phụ theo:

Langmuir $\frac{C_{CB}}{Q} = \frac{1}{bQ_{max}} + \frac{1}{Q_{max}}.C_{CB}$ của quá trình hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch nước bằng vật liệu nano ZnO.

Hình 7b biểu diễn phương trình đẳng nhiệt hấp phụ theo: Freundlich $\lg Q = \lg K_f + \frac{1}{n}\lg C_{CB}$ của quá trình hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch nước bằng vật liệu nano ZnO.

Từ các hệ số tương quan ở Hình 7a, cho thấy phương trình đẳng nhiệt Langmuir có $R^2 = 0,99$, mô tả quá trình hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch nước bằng vật liệu nano ZnO là tốt hơn phương trình Freundlich có $R^2 = 0,84$ (Hình 7b).

Các kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu nano ZnO tuân theo phương trình động học Langmuir và dung lượng hấp phụ cực đại là 1,98 mg/g. Vì vậy, có thể ứng dụng vật liệu nano ZnO hấp phụ Cr(VI) có trong dung dịch nước, để xử lý môi trường.

4. KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu tổng hợp được vật liệu nano ZnO bằng phương pháp sol-gel trong điều kiện tỉ lệ mol PVA/ Zn^{2+} là 2/1, khuấy trộn liên tục trên máy khuấy từ gia nhiệt ở 60 ^oC trong 2 giờ, pH của hỗn hợp bằng 8. Sau đó để nguội tự nhiên 24 giờ; sấy ở 80 ℃ và nung ở 900 ^oC trong 1 giờ. Đã khảo sát đặc trưng vật liệu nano ZnO bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, phổ IR, chụp ảnh SEM. Kết quả cho thấy nano ZnO có dạng cấu trúc đa diện, kích thước hạt tương đối đồng đều trung bình khoảng 50 nm đến 100 nm.
2. Kết quả nghiên cứu ứng dụng cho thấy vật liệu nano ZnO đã tổng hợp được có thể xử lý dung dịch MB đạt hiệu suất khoảng 99,85%.
3. Vật liệu nano ZnO có khả năng hấp phụ dung dịch chứa Cr(VI) rất tốt. Hiệu suất hấp phụ Cr(VI) trong 30 phút đạt được 99,80%. Dung lượng hấp phụ cực đại Cr(VI) trên vật liệu nano ZnO khoảng 1,98 mg/g là phù hợp và tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cheng-Hsien Hsieh (2007). Spherical Zinc Oxide Nano Particles from Zinc Acetate in the Precipitation Method. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 54, 31-34. https://doi.org/10.1002/jccs.200700006.
2. https://www.scribd.com/document/890140575/Zinc-Oxide-Nanoparticle-Wikipedia (accessed 25 Sep 2025).
3. Ruoyu Hong, Tingting Pan, Jianzhong Qian, Hongzhong Li (2006). Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chemical engineering journal,* 119. 71-81. https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.03.003.
4. Renata Dobrucka a, Jolanta Dugaszewska (2016). Biosynthesis and antibacterial activity of ZnO nanoparticles using Trifolium pratense flower extract. *Saudi Journal of Biological Sciences.* (2016) 23, 517-523. doi:10.1186/2228-5326-3-30. ISSN 2228-5326.
5. Bai Qu, Zhenlei Xiao, Yangchao Luo (2025). Sustainable nanotechnology for food preservation: Synthesis, mechanisms, and applications of zinc oxide nanoparticles. *Journal of Agriculture and Food Research* 19 (2025) 101743. https://doi.org/10.1016/j.jafr.2025.101743.
6. Võ Văn Tân, Hoàng Thị Thương. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu $LaFeO_3$ bằng phương pháp sol-gel và ứng dụng. *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*. 2017, Số 01(37): 55-59.
7. Võ Văn Tân, Đỗ Thị Thanh Thúy. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu $YFeO_3$ bằng phương pháp sol-gel và ứng dụng. *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*. 2019, Số 03(47): 48-52.
8. Võ Văn Tân, Trần Thị Thùy An. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu $PrFeO_3$ bằng phương pháp sol-gel và ứng dụng. *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng.* 2018, Số 02(42): 1-5.
9. Võ Văn Tân, Nguyễn Thị Liên. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano $LaFeO_3$ bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng. *Tạp chí Khoa học Đại học Huế*. 2022. Tập 131, Số 1A, 85-93. doi: 10.26459/hueunijns.v131i1A.6450.
10. Dung Van Dao, Jaehong Park, Wenmeng Wang, Doyeong Shin, Quyet Van Le, Tuan Van Nguyen, Vo Van Tan, Gianfranco Pacchioni and In-Hwan Lee (2022). $LaFeO_3$ meets nitrogen-doped graphene in an impactful Z-scheme flatform for photocatalytic hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A*, 2022, 10, 3330-3340. https:// doi.org/10.1039/D1TA10376H.
11. Kian Mun Lee, Chin Wei Lai, Koh Sing Ngai, Joon Ching Juan (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research,* Volume 88, 1 January 2016, Pages 428-448. https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045.

12. Is Fatimah, Shaobin Wang, Dessy Wulandari. (2011) ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. *Applied Clay Science*, Volume 53, Issue 4, October 2011, Pages 553-560. https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.001.

Synthesis of nano ZnO material by sol-gel method, application for the treatment of mb and Cr(VI) in aqueous solutions

Abstract. The starting chemicals PVA and $Zn(NO_3)_2$ (2:1 mol/mol) were sol-gel method on a magnetic stirrer heated at 60 ^oC; pH of the mixture is 8 for 2 hours, followed by the calcination at 900 °C for 1 hour. The obtained nanomaterial was characterized by using TG analysis, X-ray diffraction, IR spectra, and scanning electron microscopy (SEM). The obtained ZnO nanomaterials have a polyhedral structure, with a relatively uniform average particle size ranging from about 50 nm to 100 nm. The photocatalytic and adsorption of the nanomaterial for methylene blue (MB) treatment under sunlight after 20 minutes were 99.85%. The material can adsorb Cr(VI) after 30 minutes with an efficiency of 99.80%.

Keywords: ZnO, nanomaterial, sol-gel methods.

DOI: 10.15625/vap.2025.0144

Tổng hợp và nghiên cứu các đặc tính hóa lí của vật liệu nano perovskite holmium pha tạp ZinC

Nguyễn Anh Tiến[1,*], Cù Trần Duy Hậu[1], Châu Hồng Diễm[1], Nguyễn Tuấn Lợi[2]

[1]Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh, 280 An Dương Vương

Phường Chợ Quán, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

[2]Đại học Duy Tân, 06 Trần Nhật Duật

Phường Tân Định, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

[*]Email: *tienna@hcmue.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Khi thay thế một phần ion R^{3+} và/hoặc Fe^{3+} trong perovskite $RFeO_3$ bằng các ion tương ứng là R' và/hoặc B', sẽ tạo ra orthoferrite pha tạp có công thức $(R_{1-x}R'_x)(Fe_{1-y}B'_y)O_3$, với x, y thỏa điều kiện: $0 \le x, y \le 1$ [1-3]. Do có sự khác nhau về bản chất ion, bán kính ion (r), hay trạng thái hóa trị giữa R và R', Fe và B', dẫn đến sự biến dạng về cấu trúc tinh thể và do đó làm biến đổi tính chất của vật liệu nền $RFeO_3$. Dạng perovskite $RFeO_3$ bị biến dạng được quan tâm nghiên cứu hiện nay là orthorhombic với độ biến dạng (t) trong khoảng $0,75 < t < 0,9$, ví dụ như orthorhombic holmium với nhóm không gian *Pbnm* (*o*-$HoFeO_3$) [4, 5]. Sự biến dạng về cấu trúc trong perovskite $HoFeO_3$ cũng chịu ảnh hưởng của một số yếu tố khác như điều kiện tổng hợp, hình thái và kích thước hạt, tỉ lệ các ion R/R' và/hoặc Fe/B' [1-5]. Sự linh hoạt trong điều khiển cấu trúc sẽ dẫn đến sự cải thiện về tính chất của perovskite $HoFeO_3$ tổng hợp được. Do đó, vật liệu trên cơ sở perovskite $HoFeO_3$ đã nhận được sự quan tâm nghiên cứu ứng dụng trong một số lĩnh vực như xúc tác phân hủy *n*-hexane và methyl orange (MO) [6, 7], cảm biến hơi aldehyde ở nhiệt độ phòng [4], vật liệu điện, vật liệu quang từ và điện tử [1-3, 5]. Trong nghiên cứu [3], sự pha tạp 10 % ion Ni^{2+} ở vị trí Fe^{3+} trong màng mỏng $HoFeO_3$ làm giá trị năng lượng vùng cấm giảm từ 3,62 xuống 3,27 eV. Sự cải thiện các đặc trưng hóa lí như độ sắt điện, độ bền điện môi và giá trị điện dung ở nhiệt độ phòng cũng được xác nhận đối với hệ perovskite đồng pha tạp $Ho_{1-x}Co_xFe_{1-y}Ti_yO_3$ [8].

Zinc ($_{30}Zn$) là nguyên tố thuộc nhóm IIB với cấu hình electron $[Ar]3d^{10}4s^2$, ion Zn^{2+} có bán kính r = 0,74 Å, gần với bán kính của các ion đất hiếm R^{3+} và Fe^{3+} (r (R^{3+}) ~ 1 Å, r (Fe^{3+}) = 0,64 Å) [9-10]. Sự pha tạp ion Zn^{2+} ở vị trí R^{3+} hoặc Fe^{3+} trong $RFeO_3$ nhằm cải thiện các tính chất quang, từ và điện đã và đang là lựa chọn được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [9-13]. Thật vậy, trong nghiên cứu của Bhat và cộng sự [10], các hạt micromet $LaFeO_3$ pha tạp Zn^{2+} ở vị trí Fe^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy có giá trị hằng số điện môi cao hơn đáng kể so với mẫu $LaFeO_3$ thuần. Một nghiên cứu tương tự chỉ ra rằng các mẫu vật liệu $LaFe_{1-x}Zn_xO_3$ có giá trị năng lượng vùng cấm (E_g, eV) giảm từ 2,45-1,79, độ bền điện môi ($\Delta\varepsilon'$) tăng từ 232 đến 12015 khi x tăng từ 0 đến 0,3 [11]. Sự giảm giá trị E_g cũng quan sát thấy đối với các hạt gốm $LaFeO_3$ pha tạp Zn^{2+} ở vị trí La^{3+}, các giá trị E_g của các mẫu $LaFeO_3$ và $La_{0.9}Zn_{0.1}FeO_3$ tương ứng là 2,06 và 1,98 eV [12]. Sự pha tạp ion Zn^{2+} ở vị trí La^{3+} cũng làm tăng đáng kể giá trị điện dung riêng của vật liệu nền $LaFeO_3$, ở mật độ dòng điện 1 $A{\cdot}g^{-1}$ giá trị điện dung riêng của mẫu $LaFeO_3$ ước tính khoảng 189 $F{\cdot}g^{-1}$, còn mẫu $La_{0.9}Zn_{0.1}FeO_3$ là 216 $F{\cdot}g^{-1}$ [12]. Điều đáng chú ý là sự pha tạp ion Zn^{2+} vào vị trí R^{3+} trong các perovskites $R_{1-x}Zn_xFeO_3$ (R = La, Y) chỉ xảy ra đến giá trị x = 0,2 [9, 12-13]. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) chỉ ra rằng khi x > 0,2 sẽ xuất hiện các pha thứ cấp như Fe_2O_3 [9] hoặc $ZnFe_2O_4$ [13]. Đối với các hạt gốm $LaFeO_3$, sự pha tạp ion Zn^{2+} thậm chí chỉ xảy ra đến giá trị x = 0,1 [12], pha thứ cấp La_2ZnO_4 xuất hiện khi x > 0,1.

Trong các nghiên cứu trước đây [14-15], chúng tôi đã tổng hợp thành công các hạt nano perovskites $RFeO_3$ (R = Gd, Dy) bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản với chi phí thấp (không thêm bất kì chất hữu cơ tạo gel nào). Nghiên cứu các đặc trưng quang và từ cho thấy các hạt nano $RFeO_3$ tổng hợp được có giá trị năng lượng vùng cấm bé hơn so với các perovskite tương tự tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau đã

công bố. Không có báo cáo nào về perovskite $HoFeO_3$ pha tạp Zn tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản chi phí thấp và không sử dụng dung môi hữu cơ. Dựa trên những nguyên nhân này, chúng tôi chọn nghiên cứu perovskite pha tạp zinc.

Nghiên cứu này trình bày một phương pháp đồng kết tủa đơn giản với chi phí thấp để tổng hợp các hạt nano perovskite $Ho_{1-x}Zn_xFeO_3$ (x = 0; 0,1 và 0,2). Tác động của hàm lượng pha tạp zinc đến các đặc tính hóa lí như cấu trúc tinh thể, độ biến dạng mạng tinh thể, thành phần nguyên tố, kích thước tinh thể và kích thước hạt; tính chất quang và tính chất điện cũng được nghiên cứu và khám khá.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Quy trình thực nghiệm

Các hóa chất được sử dụng để tổng hợp vật liệu nano holmium pha tạp zinc ($Ho_{1-x}Zn_xFeO_3$ với x = 0; 0,1 và 0,2 tính theo lí thuyết), bao gồm: $Ho(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ và $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$. Tác nhân kết tủa các cation Fe^{3+}, Ho^{3+} và Zn^{2+} được sử dụng là dung dịch ammonium carbonate 5%. 50 mL dung dịch chứa hỗn hợp các muối $Ho(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ và $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ với tỉ lệ mol thích hợp được nhỏ rất chậm vào 450 mL nước sôi trên máy khuấy từ gia nhiệt (t° ~ 95 °C). Hệ thu được có màu nâu đỏ và không đổi màu khi để nguội đến nhiệt độ phòng (t° ~ 30 °C). Tiếp theo, nhỏ từ từ dung dịch $(NH_4)_2CO_3$ 5% để kết tủa hết các cation có trong dung dịch theo các phương trình hóa học (1, 2, 3) sau đây.

$$2Ho(NO_3)_3 + 3(NH_4)_2CO_3 \rightarrow Ho_2(CO_3)_3\downarrow + 6NH_4NO_3 \quad (1)$$

$$Zn(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3\downarrow + 2NH_4NO_3 \quad (2)$$

$$2Fe(NO_3)_3 + 3(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NH_4NO_3 \quad (3)$$

Hỗn hợp kết tủa được khuấy đều trong 60 phút, sau đó để lắng rồi lọc lấy kết tủa bằng máy hút chân không và rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH = 7. Kết tủa sau khi sấy khô được nghiền thành bột mịn gọi là tiền chất tổng hợp các hạt nano $HoFeO_3$ pha tạp zinc. Thông tin thêm về phương pháp này có thể tham khảo trong các nghiên cứu trước đây của chúng tôi [14-15].

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Thành phần pha hóa học và cấu trúc tinh thể được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X bột (XRD) trên máy EMPYREAN (PANanalytical, Netherlands) với bức xạ Cu Kα (λ = 0,15406 nm) và góc Bragg (2θ) trong khoảng 5–80 °. Kích thước tinh thể trung bình (D, nm) được tính theo công thức Scherrer. Thể tích ô đơn vị (V, Å^3) là tích của các tham số (a, b và c, Å) và độ biến dạng cấu trúc (ε) thu được từ ứng dụng Profex XRD [15].

Thành phần các nguyên tố Ho, Zn, Fe và O trong các mẫu HFO, HZFO_0.1 và HZFO_0.2 được xác định bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), sử dụng kính hiển vi quét xạ trường S–4800 (Hitachi, Japan) kết hợp với máy phân tích thành phần nguyên tố EDX H–7593 (Horiba, UK). Hình thái và kích thước hạt của các mẫu tổng hợp được quan sát dưới kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy Joel JEM–1400 (Hitachi, Japan).

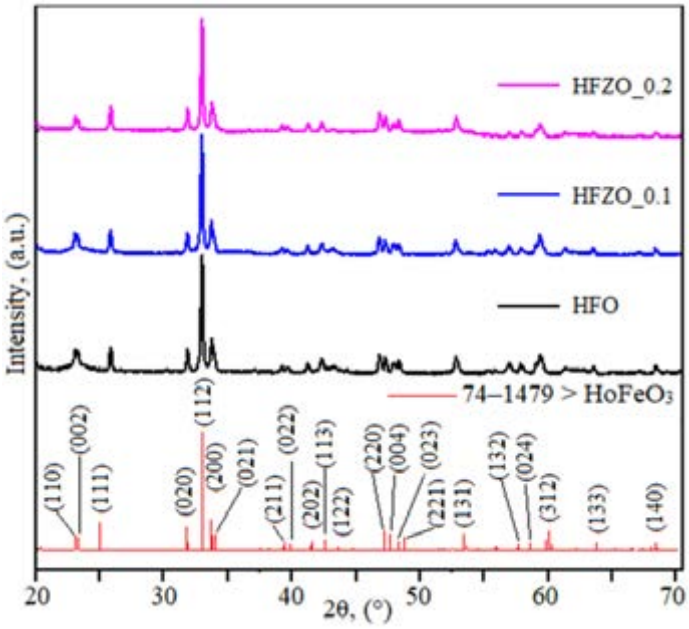
Phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu bột nano Zn-doped $HoFeO_3$ được nghiên cứu trên máy quang phổ UV–2600 (Shinmadzu, Japan). Giá trị năng lượng vùng cấm bán dẫn (E_g, eV) của các mẫu HFO, HZFO_0,1 và HZFO_0,2 được tính bằng cách sử dụng phương trình Tauc như trong các nghiên cứu đã công bố [1, 3].

Một hỗn hợp bao gồm bột nano $Ho_{1-x}Zn_xFeO_3$, super P và polyacrylic acid đã được chuẩn bị với tỉ lệ 70:15:15 về khối lượng trong dung môi ethanol [16]. Sau khi khuấy trộn ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ, hỗn hợp này tiếp tục được phủ lên đế đồng sử dụng dụng cụ doctor blade. Tiếp theo, điện cực này được sấy ở 80 °C trong 12 giờ để bay hơi dung môi [16]. Điện cực sau đó được cắt thành các tấm hình tròn có đường kính 15 mm. Pin cúc áo (CR2032) được đóng trong buồng thao tác chân không (MBRAUN) bao gồm điện cực chế tạo (điện cực làm việc), tấm lithium (điện cực đếm và so sánh), dung dịch $LiPF_6$ 1M trong hỗn hợp ethylene carbonate và diethyl carbonate tỉ lệ 1:1 (chất điện giải). Các điện cực HFO, HZFO_0,1 và HZFO_0,2 được kiểm tra khả năng phóng sạc ở mật độ dòng điện 0,1 A·g^{-1} trong khoảng điện thế 0,01–3,00 V (so với Li/Li$^+$) bằng thiết bị Neware.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nhiễu xạ tia X bột (PXRD)

Giản đồ XRD của các mẫu HFO, HZFO_0,1 và HZFO_0,2 nung ở 850 °C trong 1 giờ cho thấy, cả ba mẫu đều thể hiện các pic với cường độ cao tại vị trí các góc 2θ tương ứng với các mặt phẳng (*hkl*) của phase orthorhombic $HoFeO_3$ (nhóm không gian *Pbnm No 62*, JCPDS No. 74–1474) (Hình 1). Các pic đều sắc nhọn, có cường độ cao, đường nền phẳng và mịn. Ngoài ra, không quan sát thấy các phase thứ cấp nào khác như Ho_2O_3, Fe_2O_3, ZnO hay $ZnFe_2O_4$, chứng tỏ các mẫu HFO, HZFO_0,1 và HZFO_0,2 tổng hợp được đều đơn pha và có độ kết tinh tốt.



Hình 1. Giản đồ XRD của các hạt nano HFO, HZFO_0,1 và HZFO_0,2 nung ở 850 °C trong 1 giờ

Bảng 1. Các tham số cấu trúc của các tinh thể nano Zn–doped $HoFeO_3$ nung ở 850 °C trong 1 giờ

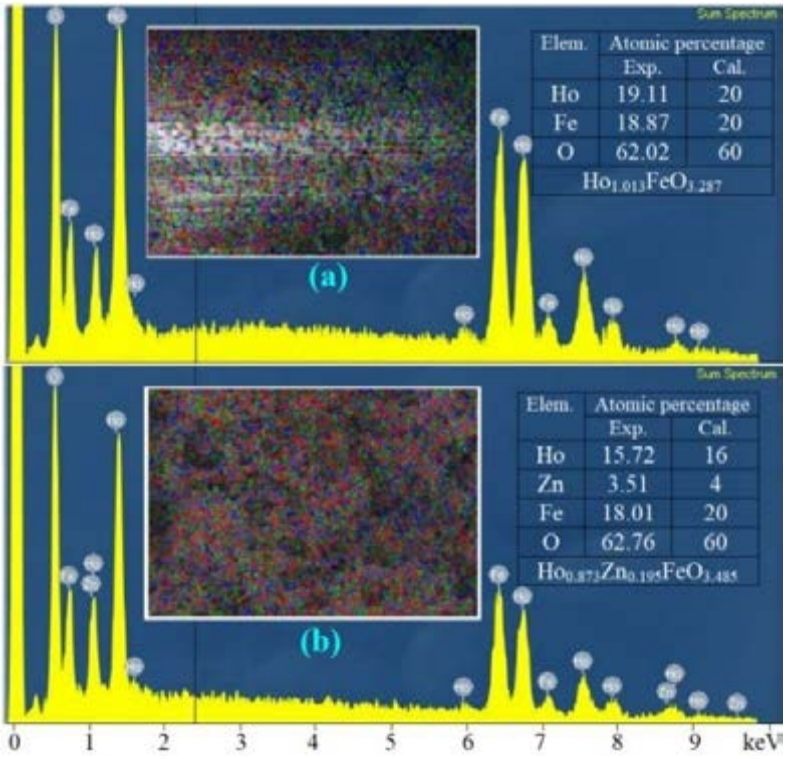
Tham số	$HoFeO_3$	$Ho_{0.9}Zn_{0.1}FeO_3$	$Ho_{0.8}Zn_{0.2}FeO_3$
Hệ tinh thể	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Nhóm không gian	*Pnma* (62)	*Pnma* (62)	*Pnma* (62)
2θ, °	33,1863	33,1894	33,2027
FWHM, °	0,2184	0,1872	0,1791
d-spacing, Å	2,69617	2,69737	2,69944
D, nm	37,96	44,30	46,22
a, Å	5,2685	5,2751	5,2770
b, Å	5,5853	5,5775	5,5840
c, Å	7,5728	7,5941	7,6001
V, $Å^3$	222,84	223,43	223,93
$\varepsilon \times 10^{-3}$	0,913	0,783	0,749

Các tham số cấu trúc được trình bày chi tiết ở Bảng 1 cho thấy, sự pha tạp ion Zn^{2+} ở vị trí Ho^{3+} trong $HoFeO_3$ làm giảm giá trị độ rộng bán phổ (FWHM) của pic cực đại nhiễu xạ (112). Kết quả giá trị kích thước trung bình (*D*, nm) tăng theo nồng độ zinc pha tạp, cụ thể là 37,96; 44,30 và 46,22 nm tương ứng với các

mẫu HFO, HZFO_0,1 và HZFO_0,2. Ngoài ra, khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể (d-spacing, Å) và thể tích ô mạng tinh thể (V, $Å^3$) cũng tăng theo chiều tăng hàm lượng zinc pha tạp. Sự tăng kích thước tinh thể khi nồng độ zinc tăng cũng được công bố đối với perovskite $La_{1-x}Zn_xFeO_3$ tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn [12] và phương pháp sol-gel [9]. Điều thú vị là sự pha tạp zinc vào cấu trúc perovskite $HoFeO_3$ lại làm giảm độ biến dạng mạng tính thể (Bảng 1). Sự biến đổi này được cho là ngược với nghiên cứu của Sedumathavan và cộng sự, đối với perovskite $La_{1-x}Zn_xFeO_3$ với ε bằng $1,12 \times 10^{-3}$ và $1,44 \times 10^{-3}$ tương ứng với x = 0 và 0,1 [12]. Bên cạnh đó, giá trị ε của các hạt nano $Ho_{1-x}Zn_xFeO_3$ tổng hợp được cũng bé hơn so với perovskite $HoFeO_3$ ($\varepsilon = 1,76 \times 10^{-3}$) và $Ho_{0.95}Co_{0.05}Fe_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ ($\varepsilon = 2,18 \times 10^{-3}$) [8].

3.2. Kết quả phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)

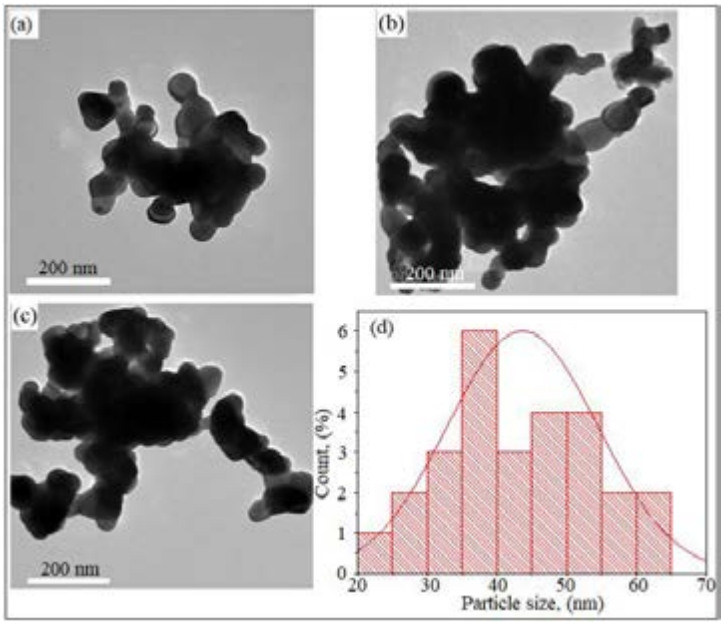
Việc tìm thấy các đỉnh của các nguyên tố Ho, Zn, Fe và O tại các điểm năng lượng thích hợp trong phổ EDX (Hình 2) xác nhận sự tồn tại của các nguyên tố trong các mẫu tổng hợp (HFO và HZFO_0.2). Chứng tỏ các mẫu tổng hợp được ở dạng tinh khiết. Bản đồ các nguyên tố của hai mẫu được trình bày trong phần chèn trên Hình 2 cho thấy sự phân bố không gian đồng đều của từng nguyên tố được thể hiện rõ ràng. Phần trăm nguyên tử thu được từ phép đo EDX khá tương thích với công thức lí thuyết dự kiến ban đầu (phần chèn trong Hình 2). Công thức thực nghiệm thu được lần lượt là $Ho_{1.013}FeO_{3.287}$ và $Ho_{0.873}Zn_{0.195}FeO_{3.485}$.



Hình 2. Phổ EDX của các hạt nano $HoFeO_3$ (a) và $Ho_{0.8}Zn_{0.2}FeO_3$ (b). Phần chèn là bản đồ các nguyên tố và phần trăm nguyên tử tương ứng.

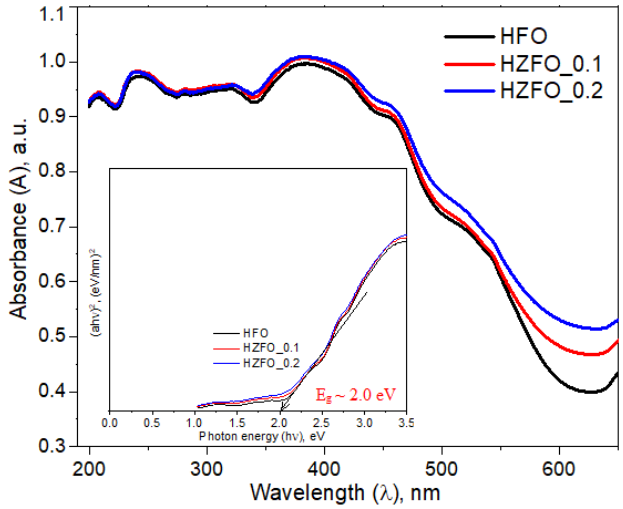
3.3. Kết quả TEM

Ảnh TEM của các hạt nano Zn-doped $HoFeO_3$ được thể hiện trên Hình 3 cho thấy cả các hạt nano $HoFeO_3$ thuần và $HoFeO_3$ pha tạp Zn đều có dạng hình cầu kết tụ. Sự kết tụ xảy ra là do các hạt nano hình thành trong dung dịch có năng lượng bề mặt lớn. Sự kết tụ giữa các hạt nano cũng quan sát thấy đối với các perovskite $RFeO_3$ khác tổng hợp bằng các phương pháp hóa ướt khác nhau trong các nghiên cứu đã công bố [5-7, 9-10]. Để hiểu rõ hơn về kích thước hạt, chúng tôi vẽ biểu đồ phân bố hạt bằng phần mềm Image J đối với mẫu HZFO_0,1 (Hình 3d). Từ Hình 3d có thể thấy các hạt nano HZFO_0,1 có kích thước trải đều trong khoảng 20–65 nm.



Hình 3. Ảnh TEM của các hạt nano HFO (a), HZFO_0,1 (b), HZFO_0,2 (c) và giản đồ phân bố hạt theo kích thước của mẫu HZFO_0,1 (d)

3.4. Tính chất quang



Hình 4. Phổ UV–Vis và năng lượng vùng cấm của các hạt nano $Ho_{1-x}Zn_xFeO_3$

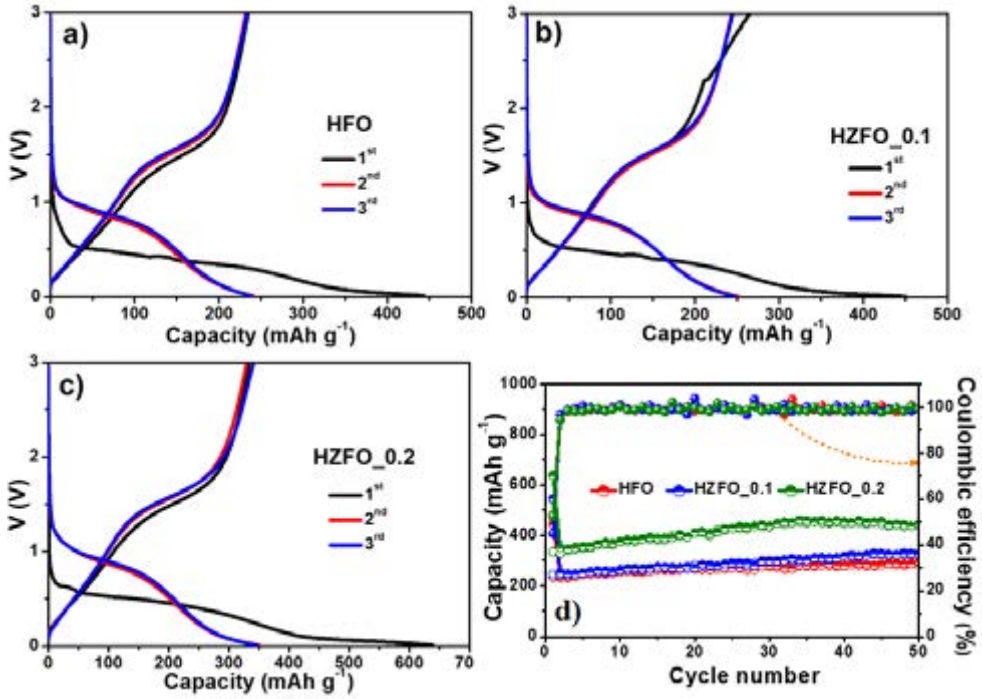
Phổ hấp thụ quang và năng lượng vùng cấm (E_g, eV) của các mẫu $Ho_{1-x}Zn_xFeO_3$ (x = 0, 0,1 và 0,2) được trình bày trên Hình 4. Khác với các oxide bán dẫn truyền thống như ZnO và TiO_2, chúng chỉ hấp thụ mạnh ở vùng tử ngoại (λ = 200–400 nm) [17-18]. Trong khí đó, phổ UV–Vis trên Hình 4 chỉ ra rằng các hạt nano Zn-doped $HoFeO_3$ có độ hấp thụ mạnh cả trong vùng tử ngoại (λ = 200–400 nm) và vùng khả kiến (λ = 400–600 nm). Ngoài ra, giá trị năng lượng vùng cấm của các hạt nano $HoFeO_3$ và Zn-doped $HoFeO_3$ (E_g ~ 2,0 eV) tổng hợp được cũng bé hơn rất nhiều so với ZnO và TiO_2 (E_g > 3 eV). Giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu HFO, HZFO_0,1 và HZFO_0,2 tổng hợp xấp xỉ so với các perovskites $La_{1-x}Zn_xFeO_3$ (x = 0 và 0,1) [12] và $LuFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0 và 0,15) [19], nhưng bé hơn so với một số perovskite khác như $LaFe_{1-x}Zn_xO_3$ (x = 0; 0,1 và 0,2) [11], $HoFe_{1-x}Ni_xO_3$ (x = 0; 0,1 và 0,3) [1], $HoFeO_3$ [20] và $Y_{0.8}Gd_{0.2}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$

[21]. Bên cạnh đó, độ hấp thụ có xu hướng tăng nhẹ ở vùng khả kiến (λ > 400 nm) khi nồng zinc tăng. Điều này cũng ngụ ý rằng giá trị năng lượng vùng cấm giảm dần theo thứ tự HFO > HZFO_0,1 > HZFO_0,2, tương ứng 2,03; 1,95 và 1,87 eV. Sự giảm giá trị năng lượng vùng cấm khi nồng độ zinc pha tạp tăng là do hình thành các mức năng lượng bổ sung gần với vùng dẫn [11]. Với giá trị năng lượng vùng cấm thấp (E_g ~ 2 eV), vật liệu nano Zn-doped $HoFeO_3$ tổng hợp được cho thấy ứng dụng tiềm năng trong các thiết bị quang điện tử [12].

3.5. Tính chất điện

Đường cong phóng sạc của các điện cực HFO, HZFO_0,1 và HZFO_0,2 trong ba chu kỳ đầu được trình bày trong Hình 5a-c. Dung lượng phóng/sạc ở chu kỳ đầu tiên ghi nhận được lần lượt là 234,7/443,5; 244,7/545,1 và 333,9/638,7 mAh·g^{-1} cho các điện cực HFO, HZFO_0,1 và HZFO_0,2. Rõ ràng, giá trị dung lượng riêng của các điện cực chế tạo tăng dần theo hàm lượng pha tạp Zn. Điều này chứng minh sự nâng cao khả năng dung nạp năng lượng của vật liệu điện cực HFO nhờ quá trình pha tạp Zn. Ngoài ra, sự giảm dung lượng đáng kể sau chu kỳ phóng điện đầu tiên có thể là do quá trình hình thành lớp SEI không thuận nghịch [22-23]. Trong các chu kỳ sau đó, hiệu suất phóng sạc của các điện cực đều đạt trên 94%, giá trị này cho thấy khả năng thuận nghịch tốt của các điện cực HFO, HZF, HZFO_0,1 và HZFO_0,2 chế tạo được.

Hình 5d trình bày kết quả dung lượng riêng và hiệu suất phóng sạc của các điện cực HFO, HZFO_0,1 và HZFO_0,2 ở mật độ dòng điện 0,1 A·g^{-1} trong 50 chu kỳ. Sự tăng dung lượng được quan sát thấy ở cả ba điện cực chế tạo qua 50 chu kỳ phóng sạc. Cụ thể, tỉ lệ dung lượng sạc ở chu kỳ thứ 50 và chu kỳ đầu tiên lần lượt là 124%, 133% và 132% cho các điện cực HFO, HZFO_0.1 và HZFO_0,2. Ngoài ra, điện cực HZFO_0.2 ghi nhận giá trị dung lượng sạc 440,5 mAh·g^{-1} sau 50 chu kỳ, gấp 1,35 và 1,51 lần so với điện cực HZFO_0.1 và HFO. Kết quả này cho thấy sự cải thiện hiệu suất điện hóa của vật liệu điện cực tương ứng với sự tăng hàm lượng kim loại Zn pha tạp.



Hình 5. Đường cong phóng sạc của các điện cực HFO (a), HZFO_0,1 (b), HZFO_0,2 (c) trong ba chu kỳ đầu và dung lượng riêng & hiệu suất phóng sạc trong 50 chu kỳ của các điện cực HFO, HZFO_0,1 và HZFO_0,2 (d).

4. KẾT LUẬN

Các hạt nano $HoFeO_3$ và $HoFeO_3$ pha tạp Zn^{2+} ở vị trí Ho^{3+} với các tỉ lệ 10% và 20% nguyên tử đã được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản, kí hiệu các mẫu lần lượt là HFO, HZFO_0,1 và

HZFO_0,2. Sản phẩm đã tổng hợp được nghiên cứu toàn diện về cấu trúc, hình thái, kích thước hạt, thành phần nguyên tố, tính chất quang và tính chất điện. Phân tích XRD xác nhận sự hình thành đơn pha orthorhombic của các mẫu $HoFeO_3$ thuần và $HoFeO_3$ pha tạp zinc. Sự có mặt của các nguyên tố Ho, Zn, Fe và O và phần trăm nguyên tử của chúng được phát hiện bằng phương pháp EDX. Ảnh TEM cho thấy các hạt nano Zn-doped $HoFeO_3$ tổng hợp có dạng hình cầu kết tụ với kích thước khoảng 20–65 nm. Sự pha tạp zinc vào cấu trúc perovskite HFO ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất hóa lí của vật liệu tổng hợp. Cụ thể, tăng tỉ lệ nguyên tố zinc từ 0-20% làm giảm giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu từ 2,03 đến 1,87 eV. Các điện cực anode cho pin Li-ion chế tạo từ các vật liệu HFO, HZFO_0,1 và HZFO_0,2 thể hiện dung lượng riêng lần lượt là 291,2; 326,4 và 440,5 $mAh{\cdot}g^{-1}$ qua 50 chu kỳ. Những thông số này thể hiện sự hiệu quả của quá trình pha tạp Zn trong perovskite HFO nhằm cải thiện hiệu suất điện hóa của các vật liệu điện cực. Ngoài ra, các điện cực còn chứng minh khả năng thuận nghịch tốt với hiệu suất phóng sạc tiệm cận 100% sau chu kỳ thứ nhất. Những kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng làm vật liệu anode cho pin Li-ion của mẫu vật liệu HZFO_0,2.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi ngân sách khoa học và công nghệ của Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2024–SPS–03. Tên đề tài: "Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano M–doped $HoFeO_3$ perovskites (M = Zn, Mn, Co, Ni, Cu) bằng phương pháp đồng kết tủa và ứng dụng làm vật liệu điện cực anode trong pin sạc Li–ion hiệu năng cao".

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Habib Z., Majid K., Ikram M. and Sultan K. - Influence of Ni substitution at B-site for Fe^{3+} ions on morphological, optical, and magnetic properties of $HoFeO_3$ ceramics, Appl. Phys. A. Mater. Sci. & Proc. **122** (2016). https://doi.org/10.1007/s00339-016-0082-z.
2. Chatla E., Vankudothu N., Kumar S. S. R., Smatham S. S., Reddy M. S., Reddy C. G. and Reddy P. Y. - Impact of Tb substitution on structural, electrical and magnetic properties of $Ho_{1-x}Tb_xFeO_3$ orthoferrite, Appl. Phys. A. Mater. **130** (2023). https://doi.org/10.1007/s00339-023-07182-z.
3. Habib Z., Ikram M., Sultan K., Abiad, Mir S. A., Majid K. and Asokan K. - Electronic excitation-induced structural, optical, and magnetic properties of Ni-doped $HoFeO_3$ thin film, Appl. Phys. A. **123** (2017) 442. https://doi.org/10.1007/s00339-017-1041-z.
4. Song Y., Zhang Y., Ma M., Ren J., Liu C. and Tan J. - Visiblle light-assisted formaldehyde sensor based on $HoFeO_3$ nanoparticles with sub-ppm detection limit, Ceram. Int. **46** (2020) 16337-16344. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.191.
5. Tien N. A., Tomina E. V., Mittova V. O., Ngoc V. A. T., My N. V. and Nguyen T. T. T. - Influence of annealing temperature and Co-substitution at B-site for Fe^{3+} ions on the physicochemical characteristics of $HoFeO_3$ perovskite nanoparticles, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **36** (2025) 940. https://doi.org/10.1007/s10854-025-15008-2.
6. Martinson K. D., Kondrashkova I. S., Omarov S. O., Sladkovskiy D. A., Kiselev A. S., Kiseleva T. Yu. and Popkov V. I. - Magnetically recoverable catalyst based on porous nanocrystalline $HoFeO_3$ for processes of *n*-hexane conversion, Adv. Powder Techn. **31** (2020) 402-408. https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.10.033.
7. Kondrashkova I. S., Martinson K. D., Zakharova N. V. and Popkov V. I. - Synthesis of nanocrystalline $HoFeO_3$ via heat treatment of products of glycine-nitrate combus tion, Rus. J. Gen. Chem. **88** (2018) 2465-2471. https://doi.org/10.1134/S1070363218120022.
8. Sadhukhan S., Mahapatra A. S., Mitra A. and Chakrabarti P. K. - Enhanced multiferroicity of $Ho_{0.95}Co_{0.05}Fe_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ by co-doping in $HoFeO_3$ nanoparticles system, J. Magn. Magn. Mater. **579** (2023) 170861. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170861.
9. Knurova M. V., Mittova I. Ya., Perov N. S., Al'myasheva O. V., Nguyen A. T., Mittova V. O., Bessalova V. V. and Viryutina E. L. - Effect of the degree of doping on the size and magnetic properties of nanocrystals $La_{1-x}Zn_xFeO_3$ synthesized by the sol-gel method, Rus. J. Inorg. Chem. **62** (2017) 281-187. https://doi.org/10.1134/S0036023617030081.

10. Bhat I., Husain S., Khan W. and Patil S. I. - Effect of Zn doping on structural, magnetic and dielectric properties of $LaFeO_3$ synthesis through sol-gel auto-combustion process, Mater. Res. Bulletin. **48** (2013) 4506-4512. https://doi.org/10.1016/ j.materresbull.2013.07.028.
11. Manzoor A. and Husain S. - Influence of Zn doping on structural, optical and dielectric properties of $LaFeO_3$, Mater. Res. Express. **5** (2018) 055009, https://doi.org/10.1088/2053-1591/aabf6c.
12. Sedumathavan K., Sivakumar N., Alsulmi A., Kumar K. Y. and Settu K. - A comprehensive exploration of pure and Zn doped $LaFeO_3$ nanoparticles synthesized by solid state mechanism for charge storage devices, J. Mater. Sci.: Mater.Electron. **35** (2024) 1791. https://doi.org/10.1007/s10854-024-13483-7.
13. Berezhnaya M. V., Mittova I. Ya., Perov N. S., Al'myasheva O. V., Nguyen A. T., Mittova V. O., Bessalova V. V. and Viryutina E. L. - Production of zinc-doped yttrium ferrite nanopowders by the sol-gel method, Rus. J. Inorg. Chem. **63** (2018) 742-746. https://doi.org/10.1134/S0036023618060049
14. Nguyen H. H., Nguyen T. T. T., Mittova V. O., Tomina E. V., Vu A. T. N. and Nguyen A. T. - Structural, thermal, optical, and magnetic behavior of the nanosized perovskite-like $GdFeO_3$ synthesized by modified co-precipitation method, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **36** (2025) 710. https://doi.org/10.1007/s10854-025-14805-z
15. Tran D. T., Nguyen H. C. H., Le T. T. T. and Nguyen A. T. - Effect of annealing temperature and precipitation agent on the structure, optical and magnetic characteristics of dysprosium orthoferrite nanoparticles, Mater. Today Commun. **40** (2024) 109733. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109733
16. Nguyen A. T., Nguyen T. A., Mittova V. O., Ngo H. D., Le M. L. P., Nguyen D. Q., Mittova I. Ya., Nguyen V. H., Hiroshi S., Bui H. T. and Nguyen T. L. - Facile co-precipitated synthesis of $NdFeO_3$ perovskite nanoparticles for lithium-ion baterry anodes, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **33** (2022) 19082-19091. https://doi.org/10.1007/s10854-022-08745-1
17. Faroudi L. E., Saasi L., Barakat A., Mansori M., Abdel K. and Solhy A. - Facile and sustainable synthesis of ZnO nanoparticles: effect of gelling agents on ZnO shapes and their photocatalytic performance, ACS Omega. **8** (2023) 24952-24963. https://doi.org/10.1021/acsomega. 3c01491
18. Hsu C. Y., Mahmoud Z. H., Abdullaev S., Ali F. K., Naeem Y. A., Mizher R. M., Karim M. M., Abdulwahid A. S., Ahmadi Z., Habibzadeh S. and Kianfar E. - Nano titanium oxide (nano-TiO_2): A review of synthesis methods, properties, and applications, Case Stud. Chem. Envir. Engin. **9** (2024) 100626. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100626.
19. Wang Z., Shi C., Li P., Wang W., Xiao Ư., Sun T. and Zhang J. - Optical and photocatalytic properties of cobalt-doped $LuFeO_3$ powders prepared by oxalic acid assistance, Molecules. **28** (2023) 5730. https://doi.org/10.3390/malecules28155730.
20. Tien N. A., Linh N. T. T. and Vuong B. X. - Influence of the synthetic conditions on the crystal structure, magnetic and optical properties of holmium orthoferrite nanoparticles, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **32** (2021) 19010-19019. https://doi.org/10.1007/s10854-021-06415-2.
21. Wang M and Wang T. - Structural, magnetic and optical properties of Gd and Co co-doped $YFeO_3$ nanopowders, Mater. **12** (2019) 2423. https://doi.org/10.3390/ma12152423.
22. An S. J., Li J., Daniel C., Mohanty D., Nagpure S. and Wood III D. L. - The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling, Carbon. **105** (2016) 52-76. https://doi.org/ 10.1016/j.carbon.2016.04.008.
23. Wu B., Chen C., Danilov D. L., Jiang M., Raijmakers L. H. J., Eichel R. A. and Notten P. H. L. - Influence of the SEI formation on the stability and lithium diffusion in Si electrodes, ACS Omega. **7** (2022) 32740-32748. https://doi.org/10.1021/ acsomega.2c04415.

Synthesis and study of physicochemical properties of Zinc-doped holmium perovskite nanomaterials

Abstract. Zinc-doped holmium orthoferrite ($Ho_{1-x}Zn_xFeO_3$) nanoparticles were synthesized using a simple co-precipitation method. Powder X-ray diffraction analysis reveals that these nanoparticles conform to an orthorhombic perovskite structure. The average crystallite size and unit cell volume increase with increasing zinc doping content. Transmission electron microscopy images reveal particle sizes ranging from 20–65 nm. The composition and distribution of Ho, Zn, Fe, and O elements were determined using energy-dispersive X-ray spectroscopy. The bandgap energy decreases with increasing zinc doping content. The anodes made from $Ho_{1-x}Zn_xFeO_3$ were tested for Li-ion batteries at a current density of 0.1 $A{\cdot}g^{-1}$. Over the first 50 cycles, their capacities gradually increased, reaching a maximum of 440.5 $mAh{\cdot}g^{-1}$. The electrodes $Ho_{1-x}Zn_xFeO_3$ also demonstrate good reversibility, with Coulombic efficiency approaching 100% after the first cycle. These results highlight the potential applications of Zn-doped $HoFeO_3$ nanomaterials in optoelectronic and electrochemical fields.

Keywords: Perovskite holmium, Zinc-doping, Li-ion batteries, optical properties, co-precipitation method.

DOI: 10.15625/vap.2025.0145

Xác định một số kim loại nặng trong đất trồng cây hương nhu tía bằng phương pháp F - AAS

Đinh Thị Huyền Trang[1,*], Phan Thị Hồng Tuyết[1], Nguyễn Hoa Du[1], Lê Thế Tâm[1], Đậu Đăng Thiện[1], Đinh Thị Trường Giang[1], Hoàng Văn Trung[1], Nguyễn Thị Bích Thuận[2], Trương Thị Bình Giang[1]

[1]*Trường Đại học Vinh, 182 Lê Duẩn, Phường Trường Vinh, Nghệ An*

[2]*Trường Trung học Phổ thông Thanh Sen, Phường Trần Phú, tỉnh Hà Tĩnh*

[*]Email: *huyentrang1706@gmail.com*

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, vấn đề ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường đất nông nghiệp ngày càng được quan tâm do ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng cây trồng và sức khỏe con người. Các kim loại nặng có thể tích lũy trong đất từ các nguồn như phân bón hóa học, thuốc bảo vệ thực vật, nước thải công nghiệp và khí thải giao thông. Khi cây trồng hấp thụ các nguyên tố này, chúng có thể đi vào chuỗi thực phẩm và gây ra các tác động độc hại lâu dài. Tuy nhiên trong phạm vi nghiên cứu này chỉ đề cập tới đánh giá hàm lượng kim loại nặng trong đất trồng cây hương nhu tía, từ đó dự báo ảnh hưởng tới cây hương nhu tía.

Cây hương nhu tía (*Ocimum tenuiflorum*) là một loại cây dược liệu phổ biến tại Việt Nam, được sử dụng rộng rãi trong y học cổ truyền với nhiều công dụng như chữa cảm nắng, cảm hàn và hỗ trợ tiêu hóa [1]. Mặt khác đây là loại thực vật có tác dụng chống oxi hóa, chống căng thẳng thần kinh,… [2]. Nếu đất trồng cây bị ô nhiễm kim loại nặng, chất lượng và độ an toàn của dược liệu sẽ bị ảnh hưởng nghiêm trọng.

Phân tích hàm lượng kim loại nặng trong đất trồng cây hương nhu tía là một bước quan trọng nhằm đánh giá mức độ ô nhiễm và đề xuất các biện pháp cải thiện chất lượng cây trồng. Trong số các phương pháp phân tích hiện nay, quang phổ hấp thụ nguyên tử (F - AAS) được đánh giá là kỹ thuật hiệu quả, có độ nhạy cao, chi phí hợp lý và phù hợp với việc xác định vết kim loại trong môi trường đất [3, 4].

Do đó, nghiên cứu này được thực hiện nhằm xác định hàm lượng một số kim loại nặng trong đất trồng cây hương nhu tía bằng phương pháp F - AAS.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu

Các mẫu đất trồng cây hương nhu tía (giai đoạn trưởng thành của cây khoảng 2 tháng sau khi gieo hạt) được lấy trên địa bàn tỉnh Nghệ An và Hà Tĩnh: Tại Hồng Lĩnh (kí hiệu Đ1), Thạch Hà (Đ2), Thái Hòa (Đ3), Kỳ Sơn (Đ4), Kỳ Anh (Đ5), Đô Lương (Đ6), Hoàng Mai (Đ7) được lấy vào tháng 6/2024, mẫu được lưu tại Trung tâm thực hành thí nghiệm, Trường Đại học Vinh. Sử dụng khoan để lấy mẫu, diện tích lấy mẫu: 1,0 x 1,0 m, độ sâu: 0 - 20 cm, mỗi mẫu đơn lấy 0,2 - 0,3 kg, sau đó gộp thành mẫu hỗn hợp (5 mẫu đơn tại mỗi địa điểm) và lấy mẫu đại diện theo phương pháp ô vuông [5].

2.2. Hóa chất

Các dung dịch HNO_3 65% (Merck), HF 49% (Merck) và dung dịch chuẩn làm việc của các kim loại Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn được pha từ dung dịch gốc tương ứng có nồng độ 1000 ppm (Merck), các dung dịch chuẩn được pha trong dung dịch HNO_3 1%, nước cất dùng để chuẩn bị các dung dịch là nước deion.

2.3. Thiết bị, dụng cụ nghiên cứu

Thiết bị phân tích quang phổ hấp thụ nguyên tử F - AAS iCE 3000 AA350900 (Thermo Scientific) được lắp các đèn catot rỗng tương ứng với các nguyên tố cần đo. Thiết bị cất nước 2 lần, hệ thống deion, cân phân tích có độ chính xác 0,1 mg, lò vi sóng Q - lab (Canada) được hiệu chỉnh phù hợp để tiến hành sử dụng. Các dụng cụ đơn giản khác như bình định mức, pipet, micropipet,… đã được ngâm rửa bằng HNO_3 5% (v/v), một số trường hợp có sử dụng thêm làm sạch bằng hệ thống siêu âm, sau đó tiếp tục rửa bằng nước cất deion, sấy khô trong tủ sấy 90 ^oC trước khi sử dụng.

2.4. Phương pháp lấy mẫu và xử lý mẫu

Các mẫu đất trồng cây hương nhu tía được thu thập tại 3 địa điểm thuộc tỉnh Hà Tĩnh và 4 địa điểm thuộc tỉnh Nghệ An. Các mẫu đất sau khi thu thập, đập nhỏ kích thước, rồi cho vào túi P.E đưa về phòng thí nghiệm để tiếp tục xử lý. Quá trình thực hiện có sử dụng bao tay bằng P.E để đảm bảo không gây ảnh hưởng thành phần của mẫu [5]. Sau đó được sấy khô trong tủ sấy 90 ^oC đến khối lượng không đổi. Đất sau khi sấy khô, đập nhỏ, nghiền trong cối sứ và rây qua rây có kích thước 2 mm. Sử dụng phương pháp lấy mẫu đại diện là phương pháp ô vuông bằng cách trải đều mẫu sau khi rây thành ô vuông trên tấm P.E, kẻ đường chéo trong ô vuông đó và lấy 2 phần đối diện nhau trộn gộp lại, đồng thời loại bỏ 2 phần đối diện khác. Mẫu đã trộn gộp được cho vào túi P.E, để trên giá của phòng thí nghiệm ở nhiệt độ phòng và chờ phân hủy mẫu. Có nhiều phương pháp phân hủy mẫu khác nhau đã được áp dụng nhằm tìm ra quy trình phù hợp nhất. Sau nhiều nghiên cứu bằng thực nghiệm đã chọn lựa được quy trình phân hủy mẫu đất trồng hương nhu tía trong lò vi sóng theo EPA 3052. Cân 1 g mẫu đất đã xử lý sơ bộ như trên cho vào hộp đựng mẫu đặt đối xứng của lò vi sóng, thêm 9 mL dung dịch HNO_3 đậm đặc, 3 mL dung dịch HF 49%, khóa chặt hộp teflon đựng mẫu. Cài đặt trên phần mềm điều khiển của thiết bị phá mẫu đạt 180 ^oC. Sau đó tiến hành khảo sát thời gian và công suất phân hủy mẫu tối ưu, mỗi bước phân hủy mẫu tương ứng với thời gian và công suất khác nhau được trình bày trong Bảng 1. Sau quá trình phân hủy ở trên, mẫu sẽ được để nguội trong lò vi sóng khoảng 1 giờ đồng hồ rồi đưa ra lọc và định mức tới vạch bằng nước cất deion trong bình định mức 25 mL [7]. Mẫu trắng (1 mL nước deion thêm 9 mL dung dịch HNO_3 đậm đặc, 3 mL dung dịch HF 49%), mẫu thêm chuẩn (mẫu đất Đ1) được chuẩn bị và xử lý trong lò vi sóng tương tự như các mẫu đất trồng hương nhu tía.

Bảng 1. Chương trình phân hủy mẫu trong lò vi sóng

	Thông số xử lý mẫu đất
Máy xử lý mẫu	Lò vi sóng
Nhiệt độ tối ưu	180
Số hộp đựng mẫu	4
HNO_3 : HF (ml)	9:3
Giai đoạn 1 (W-phút)	300-5
Giai đoạn 2 (W-phút)	700-10
Giai đoạn 3 (W-phút)	500-15
Giai đoạn 4 (W-phút)	200-5

2.5. Phương pháp phân tích

Xác định hàm lượng kim loại nặng bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật nguyên tử hóa là ngọn lửa đèn khí gồm hệ 2 khí, khí oxi hóa là không khí, khí nhiên liệu là C_2H_2. Các thông số bước sóng hấp thụ đo (nm), độ rộng khe đo (nm), thời gian đo (giây) được dùng theo khuyến nghị của hảng sản xuất thiết bị, tốc độ dẫn khí acetylen (lít/phút), chiều cao burner (mm) đã được khảo sát và kế thừa từ kết quả nghiên cứu của các thành viên trong nhóm tác giả [6].

2.6. Phương pháp xử lý số liệu

Dùng phần mềm Microsoft Excel để xử lý số liệu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Điều kiện phân tích các kim loại nặng bằng phương pháp F-AAS

Các kim loại nặng đều được thực hiện định lượng trên thiết bị AAS - iCE 3000 AA350900 (Thermo Scientific) dùng kỹ thuật nguyên tử hóa bằng ngọn lửa sử dụng hệ khí C_2H_2 - không khí (F - AAS). Một số thông số được khảo sát để đưa ra được giá trị tối ưu như để tìm ra và được lựa chọn như tốc độ dẫn khí đốt và khí oxi hóa, dòng đèn. Các thông số khác như bước sóng hấp thụ λ, chiều cao burner độ rộng khe đo, thời gian nguyên tử hóa/thời gian phun sương áp dụng theo các giá trị mà nhà sản xuất thiết bị đề nghị. Các thông số tiến hành khảo sát được trình bày tại Bảng 2.

Bảng 2. Khảo sát các thông số tốc độ dẫn khí, dòng đèn dùng định lượng các kim loại nặng bằng phương pháp F - AAS

Kim loại	Thông số			
	Tốc độ dẫn khí C_2H_2 - không khí (L/phút)	Độ hấp thụ quang A	Dòng đèn (%)	Độ hấp thụ quang A
Cd	0,9	0,018	60	0,020
	1,1	0,019	75	0,021
	1,2	0,026	50	0,026
Cu	1,1	0,053	75	0,053
	1,2	0,049	60	0,048
	0,9	0,048	50	0,047
Mn	1,0	0,020	75	0,020
	0,9	0,019	50	0,017
	1,2	0,018	60	0,018
Ni	0,9	0,015	75	0,015
	1,1	0,012	60	0,013
	1,2	0,014	50	0,014
Pb	1,1	0,007	75	0,007
	0,9	0,006	60	0,005
	1,2	0,005	50	0,006
Zn	1,2	0,032	75	0,032
	1,1	0,030	50	0,028
	0,9	0,029	60	0,030

Lựa chọn các thông số tốc độ dẫn khí C_2H_2 - không khí, dòng đèn mà tại đó độ hấp thụ A đạt giá trị lớn nhất và tín hiệu ổn định nhất, ngọn lửa cháy đều. Các các thông số đo lựa chọn sử dụng định lượng được trình bày tại Bảng 3.

Bảng 3. Các thông số đo dùng định lượng các kim loại nặng

Kim loại	Thông số					
	λ (nm)	Chiều cao burner (mm)	Độ rộng khe đo (nm)	Tốc độ dẫn khí C_2H_2 – Air (L/phút)	Dòng đèn (%)	Thời gian nguyên tử hóa/ phun sương (giây)
Cd	228,8	9,4	0,5	1,2	50	4,0
Cu	324,8	7,0	0,5	1,1	75	4,0
Mn	279,5	7,0	0,2	1,0	75	4,0
Ni	232,0	7,0	0,1	0,9	75	4,0
Pb	217,0	7,0	0,5	1,1	75	4,0
Zn	213,9	7,0	0,2	1,2	75	4,0

3.2. Thẩm định quy trình định lượng các kim loại nặng trong đất trồng cây hương nhu tía

Quy trình định lượng được thẩm định theo hướng dẫn của Hiệp hội Các nhà Hóa học Quốc tế (AOAC) [8].

3.2.1. Kết quả xây dựng đường chuẩn định lượng các kim loại nặng

Chuẩn bị các dung dịch chuẩn của Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn trong khoảng nồng độ 0,1-10 ppm tùy thuộc mỗi nguyên tố và được pha trong dung dịch HNO_3 1%. Đo độ hấp thụ (Y) biến thiên theo nồng độ chất chuẩn (x) để xây dựng đường chuẩn. Dung dịch nền đã sử dụng là HNO_3 1%. Kết quả xây dựng đường chuẩn được trình bày trong Bảng 4. Từ đó kết quả cho thấy: giá trị hệ số tương quan R2 cao (đều gần xấp xỉ 1); điều này thể hiện giữa độ hấp thụ quang (Y, Abs) và nồng độ các ion kim loại nặng tương ứng (x, ppm) có mối quan hệ tuyến tính đáp ứng điều kiện định lượng các kim loại nặng. Các kết quả nghiên cứu đường chuẩn này được kế thừa kết quả của thành viên trong chính nhóm nghiên cứu khi phân tích hương nhu tía [6].

Bảng 4. Các đường chuẩn dùng định lượng kim loại nặng

STT	Kim loại	Đường chuẩn	Hệ số R^2
1	Cd	0,20862x + 0,0055	0,9984
2	Cu	0,08528x + 0,0103	0,9991
3	Mn	0,08359x + 0,0038	0,9992
4	Ni	0,05039x + 0,0051	0,9988
5	Pb	0,02800x + 0,0012	0,9987
6	Zn	0,21139x + 0,01019	0,9963

3.2.2. Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

Giá trị LOD và giá trị LOQ cho biết độ nhạy của phương pháp phân tích. Các giá trị này được tính theo quy tắc 3σ sau khi tiến hành thực nghiệm với dung dịch chuẩn tại nồng độ thấp sát với mẫu trắng để thu được giá trị RSD tại vùng nồng độ này, đồng thời sử dụng hệ số góc của đường chuẩn. Biểu thức tính là: LOD = $\frac{3*RSD}{a}$ (a là giá trị hệ số góc của đường chuẩn); LOQ = 3,3*LOD. Các kết quả tính toán giá trị độ thu hồi (H%) và LOD, LOQ được trình bày tại Bảng 5.

Bảng 5. Xác định LOD, LOQ của các kim loại nặng

Kim loại	LOD (ppm)	LOQ (ppb)
Cd	0,02	0,07
Cu	0,10	0,30
Mn	0,06	0,20
Ni	0,06	0,18
Pb	0,04	0,12
Zn	0,03	0,08

Các kết quả này cho thấy giá trị LOD bé hơn 0,1 ppm và giá trị LOQ của các kim loại nặng đều bé hơn 0,3 ppm, vì vậy phương pháp phân tích AAS có độ nhạy đảm bảo phân tích lượng vết.

3.2.3. Độ chụm

Tiến hành đo lặp lại 10 lần các mẫu chuẩn có nồng độ thấp, tính toán độ lệch chuẩn tương đối RSD% của các tín hiệu đo là độ hấp thụ, so sánh với giá trị RSD% giới hạn của AOAC trong khoảng nồng độ khảo sát. Kết quả đo độ lặp lại của quy trình được trình bày trong Bảng 6.

Bảng 6. Khảo sát độ lặp lại của quy trình định lượng các kim loại nặng

KL / Lần đo	Cd 0,2 ppm	Cu 0,125 ppm	Mn 0,2 ppm	Ni 0,2 ppm	Pb 0,2 ppm	Zn 0,1 ppm
1	0,177	0,454	0,194	0,227	0,076	0,066
2	0,179	0,452	0,192	0,229	0,070	0,068
3	0,178	0,451	0,191	0,221	0,058	0,067
4	0,177	0,450	0,192	0,227	0,056	0,067
5	0,178	0,452	0,192	0,225	0,051	0,066
6	0,177	0,447	0,191	0,225	0,045	0,068
7	0,177	0,447	0,190	0,213	0,058	0,065
8	0,174	0,455	0,189	0,217	0,066	0,066
9	0,174	0,449	0,189	0,214	0,050	0,064
10	0,173	0,452	0,191	0,214	0,061	0,063
x□:	0,176	0,450	0,191	0,221	0,059	0,066
SD	0,002	0,002	0,001	0,006	0,002	0,002
RSD%	0,990	0,576	0,781	2,692	3,530	2,510

Kết quả cho thấy độ lệch chuẩn tương đối của các nguyên tố Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn trong mẫu thử đều nhỏ hơn 15%. Như vậy, quy trình định lượng có độ lặp cao đạt yêu cầu theo AOAC [8].

3.2.4. Độ đúng

Giá trị thu hồi phản ánh độ đúng của quá trình định lượng và phương pháp phân tích. Hiệu suất thu hồi được tính toán từ thực nghiệm khi tiến hành thêm chuẩn một lượng chính xác vào một mẫu đất $Đ_1$, rồi sau đó định lượng lại bằng phương pháp phân tích F-AAS.

Các kết quả tính toán giá trị độ thu hồi (H%) được trình bày tại Bảng 7.

Từ thực nghiệm, sau khi tính toán cho thấy giá trị độ thu hồi của 7 kim loại nặng dao động từ 82,03-108,2 (%). Đối chiếu với quy định của AOAC [9] về độ thu hồi ở nồng độ thực nghiệm 1 ppm là 80-110 %. Vì vậy kết quả và phương pháp định lượng sử dụng đáp ứng độ đúng cao [8].

Bảng 7. Kết quả độ thu hồi của quy trình định lượng các kim loại nặng

Kim loại	Khối lượng mẫu đất Đ1 (g)	V thêm chuẩn gốc - (mL)	Nồng độ thêm chuẩn gốc (ppm)	Nồng độ dung dịch chuẩn thêm vào mẫu đất sau xử lý và định mức, C (ppm)	Nồng độ đo được của mẫu thêm chuẩn C1 (ppm)	Nồng độ đo được của mẫu không thêm chuẩn, C2 (ppm)	H%
Cd	1,0028	0,0500	1000	1,0000	0,8203	0,0000	82,03
Cu	1,0028	0,0500	1000	1,0000	1,1487	0,2550	89,37
Mn	1,0028	0,1000	1000	2,0000	4,8464	2,6890	107,8
Ni	1,0028	0,0500	1000	1,0000	0,8840	0,0000	88,40
Pb	1,0028	0,0500	1000	1,0000	1,3132	0,3400	97,32
Zn	1,0028	0,0500	1000	1,0000	2,6486	1,5660	108,2

3.3. Kết quả phân tích hàm lượng các kim loại nặng trong mẫu đất trồng cây hương nhu tía

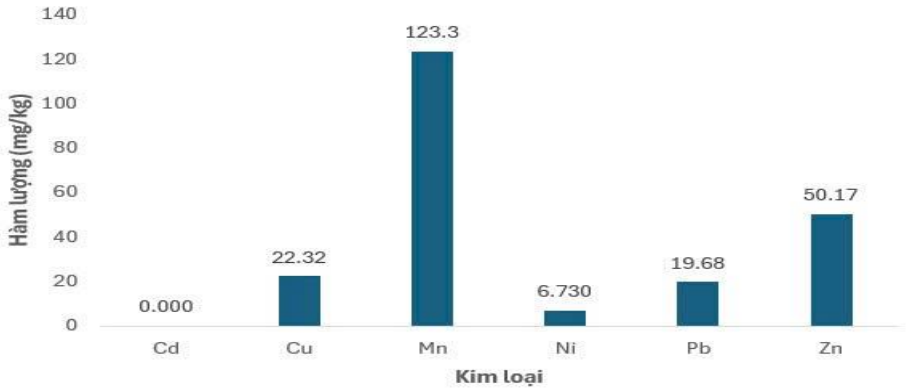
Sau khi chuẩn bị mẫu theo các bước nhu trình bày ở Mục 2.2.4 và áp dụng các thông số đo đã được lựa chọn ở Bảng 2, sử dụng đường chuẩn của các kim loại nặng Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn tại Bảng 4, hàm lượng 6 kim loại nặng trong 7 mẫu đất trồng cây hương nhu tía đã được định lượng. Một số mẫu có hàm lượng khi đo trực tiếp vượt ngoài khoảng đường chuẩn nghiên cứu thì tiến hành pha loãng thích hợp. Kết quả tính toán và định lượng được trình bày tại Bảng 8.

Bảng 8. Kết quả định lượng các kim loại nặng trong đất trồng cây hương nhu tía (mg/kg, mẫu khô)

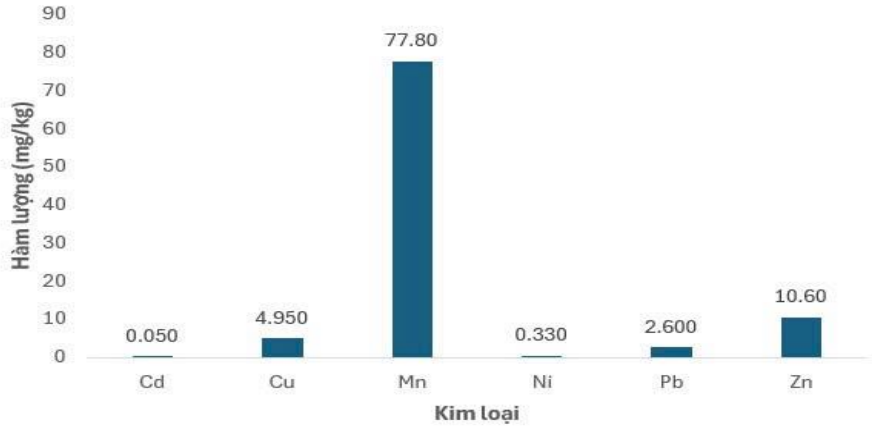
Mẫu / Kim loại	Đ1	Đ2	Đ3	Đ4	Đ5	Đ6	Đ7	Mẫu trắng
Cd	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH
Cu	12,60	19,28	22,32	21,46	23,67	20,02	10,31	KPH
Mn	134,1	86,96	123,3	45,47	91,90	239,2	231,6	KPH
Ni	KPH	KPH	6,730	1,960	5,450	11,11	KPH	KPH
Pb	16,80	6,170	19,68	13,35	16,24	16,63	6,820	KPH
Zn	74,12	46,33	50,17	60,53	50,53	65,19	29,52	KPH

Ghi chú: KPH: Không phát hiện.

Kết quả phân tích cho thấy không phát hiện Cd trong mẫu, môi trường đất tại 7 địa điểm này chưa bị ảnh hưởng bởi các hoạt động công nghiệp hoặc sử dụng phân bón, thuốc bảo vệ thực vật có chứa Cd. Hàm lượng Pb dao động từ 6,170-19,68 mg/kg. Hàm lượng Cu dao động từ 10,31-23,67 mg/kg, cao nhất ở Kỳ Anh, nhưng 7 địa điểm lấy mẫu phân tích đều thấp hơn đáng kể so với giới hạn 150 mg/kg [9]. Mn có nồng độ cao nhất trong số các nguyên tố được phân tích, dao động từ 45,47-239,2 mg/kg. Ni ở mẫu đất tại Hồng Lĩnh và Thạch Hà thuộc tỉnh Hà Tĩnh đều không phát hiện, 5 mẫu còn lại dao dao động từ 1,96-11,11 mg/kg. Hàm lượng Zn dao động từ 29,52-74,12 mg/kg. Theo QCVN 03:2023/BTNMT hàm lượng các kim loại Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn trong đất trồng cây nông nghiệp không vượt ngưỡng [9]. Như vậy, đất trồng hương nhu tía ở 7 địa điểm thuộc hai tỉnh Nghệ An và Hà Tĩnh hiện đang an toàn theo quy chuẩn môi trường, có giá trị trong quản lý tài nguyên đất dược liệu.



Hình 1. Hàm lượng các kim loại nặng trong mẫu đất Đ3



Hình 2. Hàm lượng các kim loại nặng (mg/kg) trong mẫu đất trồng hương nhu tía ở Jalan Melati, Bukit Agok, Brunei Darussalam [10]

Hai mẫu đất nông nghiệp trồng cây hương nhu tía tại Thái Hòa, tỉnh Nghệ An và ở Jalan Melati, Bukit Agok, Brunei Darussalam đều có hàm lượng Mn cao nhất, phản ánh sự phổ biến tự nhiên của Mn trong môi trường đất, hoặc có thể liên quan đến hoạt động nông nghiệp, công nghiệp hoặc sự phong hóa của đá mẹ giàu Mn. Còn các kim loại nặng Cd, Cu, Ni, Pb, Zn đều không vượt ngưỡng [9, 10].

4. KẾT LUẬN

Bảy mẫu đất trồng hương nhu tía tại Nghệ An và Hà Tĩnh được phân tích kim loại nặng (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) bằng phương pháp F-AAS, xử lý mẫu bằng lò vi sóng với HNO_3 - HF. Độ thu hồi đạt 82,03-108,2%, đạt chuẩn AOAC. Kết quả cho thấy hàm lượng kim loại nặng đều dưới ngưỡng QCVN 03:2023/BTNMT.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Y tế, Dược điển Việt Nam IV, NXB Y học, Hà Nội, (2009), 791-792.
2. Ankur Aggarwal1, Rakesh Roshan Mali, Ocimum tenuiflorum - A Medicinal Plants with its versatile uses. International Journal of Recent Advances in Science and Technology, **2** (2), (2015), 1-10.
3. Mohammad Bashir Sulaiman, Auwal M. Adamu, Sulaiman Babayo Ali, Uzoamaka Virginia Ezenobi, Abdullahi Muhammad Gimba, Oluyinka Omoyeni Akinlotan, Auwal Abubakar, Heavy metal

contamination in medicinal plants: assessing carcinogenic and non-carcinogenic health risks, **2**, (11) (2024).

4. Baliram T. Vibhute1 & Rakesh L. Pawar, Analysis of heavy metals in medicinal plants growing in Raigad district. Scholarly reseach Journal for humanity science & English language, **2**, (2015), 3218-3226.
5. TCVN 7538 -2: 2005 - Chất lượng đất - lấy mẫu - hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.
6. Đậu Đăng Thiện, Nguyễn Khánh Linh, Lưu Trà My, Chu Thị Thanh Lâm, Phan Hồng Trang, Đinh Thị Trường Giang - Nghiên cứu xác định hàm lượng một số kim loại nặng trong hương nhu tía Bắc Trung Bộ bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học - **31**, (01), (2025).
7. EPA method 3052 - Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices (1996).
8. AOAC International Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements, AOAC Official Method of Analysis, (2016).
9. QCVN 03:2023/BTNMT - Thông tư Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về chất lượng đất.
10. Adzrin Asikin Zunaidi, Lee Hoon Lim, Faizah Metali, - Comparative assessment of the heavy metal phytoextraction potential of vegetables from agricultural soils: A field experiment, Heliyon 9 (2023) e13547.

Determination of some heavy metals in agricultural soil for ocimum tenuiflorum cultivation using atomic absorption spectroscopy

Abstract. The concentrations of metal elements (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) in agricultural soil samples used for cultivating *Ocimum tenuiflorum Lamiaceae* at 7 locations in Ha Tinh and Nghe An were determined by flame atomic absorption ctroscopy (F- AAS) after sample digestion in a microwave oven. Analytical results showed that cadmium was not detected in any sample, while lead concentrations ranged from 6.170 to 19.68 mg/kg, both values complied with the permissible limits specified in QCVN 03-MT:2015/BTNMT. Copper concentrations varied between 10.31 and 23.67 mg/kg, considerably lower than the limit of 150 mg/kg defined in QCVN 03:2023/BTNMT. Manganese exhibited the highest concentrations among the analyzed elements, ranging from 45.47 to 239.2 mg/kg. Nickel was not detected in soil samples from Hong Linh and Thach Ha in Ha Tinh province, while the remaining five samples ranging from 1.961 to 11.11 mg/kg. Zinc content ranging from 29.52 to 74.12 mg/kg. The applied method demonstrated low detection limits at the ppm level and relative standard deviations (%RSD) below 15%, and the recovery rates of the elements were in the range of 82.03 - 108.2%, meeting AOAC requirements for trace element determination.

Keywords: Agricultural soil samples used for cultivating *Ocimum tenuiflorum*, heavy metals, F-AAS.

DOI: 10.15625/vap.2025.0146

Chemical composition essential oil of the rhizome of *Alpinia galanga* Willd. grown in Khanh Hoa

Bui Van Nguyen[1*], Hoang Van Trung[2], Tran Thi Thanh Nga[3], Vo Thi Kim Hau[4], Vu Thi Hien[5], Nguyen Huy Hung[6,7]

[1]*University of Khanh Hoa, 01 Nguyen Chanh, Loc Tho, Nha Trang city, Khanh Hoa province*

[2]*School of Chemistry, Biology and Environment, Vinh University, Vinh city, Nghe An province*

[3]*Vinh University of Medicine, Vinh city, Nghe An province*

[4]*Graduate University of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Ha Noi*

[5]*Faculty of Hydrometeorology, Ho Chi Minh City University of Natural Resources and Environment, Ho Chi Minh City, Vietnam*

[6]*Department of Pharmacy, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam*

[7]*Center for Advanced Chemistry, Institute of Research and Development, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam*

[*]Emails: *buivannguyen@ukh.edu.vn, buinguyen810@yahoo.com*

Abstract. This study analyzes the chemical composition of two *Alpinia galanga* rhizome essential oil samples, G20 and G21, collected in Khanh Hoa province. Both samples showed similar profiles, with chavicol acetate (41.16% and 38.94%), 1,8-cineole (23.91% and 25.42%), and eugenol acetate (4.82% and 5.01%) as major constituents. To the best of our knowledge, this is the first report highlighting such a high concentration of chavicol acetate in *A. galanga* rhizome essential oil.

Keywords: Chemostype, chavicol acetate, eugenol acetate, 1,8-cineole.

1. INTRODUCTION

Alpinia galanga belongs to the Zingiberaceae family and has long been used in traditional Vietnamese and Chinese medicine to treat colds and fevers. Modern pharmaceutical research shows that this plant has a broad spectrum of biological activity [1]. Several Asian countries including Vietnam have used different parts as spices for dishes [1]. Important phytochemicals of this species include flavonoids, phenyl propanediols and essential oils. The major essential oil components reported by previous studies include 1,8-cineol, α-fenchyl acetate, β-farnesene, β-bisabolene, α-bergamotene, β-pinene, and 1'-acetoxychavicol acetate. Although this plant species is widely used and commonly found in Vietnam, limited research has been conducted on the chemical composition of its essential oils. Therefore, in the present study, we analyzed the chemical constituents of the essential oils extracted from the rhizomes of this species collected in Khanh Hoa province.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Plant Material

Rhizomes were collected in Khanh Hoa in November 2023. The plant materials were washed and chopped before they were hydrodistilled.

2.2. Essential oil extraction

The rhizomes of the fresh plant material were hydrodistilled for 6 hours using a Clevenger-type apparatus (Witeg Labortechnik, Wertheim, Germany). The obtained essential oil was then dehydrated using sodium sulfate (Na_2SO_4) to eliminate any residual moisture.

2.3. Gas Chromatographic—Mass Spectral Analysis

The oil was analyzed using an Agilent Technologies gas chromatography system that was equipped with an Agilent 5977B MSD model mass spectrometer and an HP5-MS UI column (30 m × 0.25 mm i.d., film thickness: 0.25 μm). Helium (He) was used as the carrier gas, with a flow rate of 1.0 mL/min (pressure 8.232 psi). An analytical solution was prepared by diluting 1.0 μL of essential oil in 1.0 mL of dichloromethane (CH_2Cl_2, Merck, ≥ 99.9% purity), and then 1.0 μL of this solution was injected in split mode (25:1). The MS Quad temperature was fixed at 150 °C, the Inlet-F temperature was set at 300 °C, and the MS source and Aux-2 temperatures were set at 230 °C and 250 °C, respectively. The oven temperature was set to increase from 60 °C (held for 3 min) to 180 °C at a rate of 3 °C/min, and then increased to 240 °C at a rate of 5°C/min, which was then maintained at this temperature for 5 min. The scan mass range was 50-550 m/z at 2.0 scan/s, and the ionization energy was 70 eV (EI).

2.4. Statistical analysis

Agglomerative hierarchical cluster (AHC) analysis and principal component analysis (PCA) were performed using Minitab® version 19.2020.1 (Minitab, LLC, State College, PA, USA).

The essential oil composition from the two samples in this study, along with 19 samples reported in the literature, were used as operational taxonomic units (OTUs). The percentages of the most abundant essential oil components (1,8-cineole, β-pinene, α-pinene, geranyl acetate, β-caryophyllene, *n*-tricosanol, camphene, *p*–cymene, α-humulene, zerumbone, myrcene, β-bisabolene, (*Z*)-β-ocimene, camphor, α-fenchyl acetate, α-terpineol, (*E*)-methyl cinnamate, carotol, cubenol, *trans*-farnesene, limonene, piperitenone, pentadecane, chavicol, *exo*-2-hydroxycineole acetate, chavicol acetate, α-bisabolene, *neo*-dihydrocarveol, ethyl cinnamate, and eugenol acetate) were analyzed to define the chemical relationships among the essential oils.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The two essential oil samples in this study, G20 and G21, had similar chemical compositions, with the main components being chavicol acetate (41.16 and 38.94%), 1,8-cineole (23.91 and 25.42%), and eugenol acetate (4.82 and 5.01%).

Table 1. Chemical composition of essential oil of rhizome of *Alpinia galanga*

RI(calc)	RI(db)	Compound	%	
			November	October
929	929	α-Thujene	0.06	0.09
936	937	α-Pinene	2.02	2.51
951	952	Camphene	0.06	0.09
975	974	Sabinene	0.28	0.4
977	979	β-Pinene	0.67	0.92
991	991	β-Myrcene	0.3	0.39
1017	1017	α-Terpinene	0.17	0.2
1026	1025	*p*-Cymene	0.23	0.36
1030	1030	α-Limonene	1.02	---
1034	**1032**	**1,8-Cineol**	**23.91**	**25.42**
1060	1060	γ-Terpinene	0.44	0.52
1088	1088	Terpinolene	0.08	0.1
1177	1177	Terpinen-4-ol	0.98	1.3
1189	1189	α-Terpineol	0.56	0.78

1196	1196	Estragole	0.1	0.13
1255	1255	*p*-Allylphenol (= Chavicol)	1.29	2.67
1285	1285	Bornyl acetate	0.48	0.53
1350	**1351**	**4-Allylphenyl acetate (= Chavicol acetate)**	**41.16**	**38.94**
1357	1357	Eugenol	0.3	0.45
1373	1371	Carvacryl acetate	0.07	0.09
1384	1382	Geranyl acetate	0.99	1.06
1390	1391	β-Elemene	1.22	0.98
1403	1402	Methyleugenol	2.55	2.87
1416	1419	β-Caryophyllene	2.29	1.85
1434	1435	*trans*-α-Bergamotene	0.94	0.9
1451	1454	α-Caryophyllene (α-Humulene)	0.2	0.18
1457	1457	*(E)*-β-Famesene	---	0.11
1478	1481	Germacrene D	0.78	0.72
1481	1485	4,11-Selinadiene	---	0.46
1506	1509	β-Bisabolene	2.08	1.82
1514	1517	7-*epi*-α-Selinene	0.47	0.32
1522	1524	β-Sesquiphellandrene	1.25	1.08
1528	**1524**	**Eugenol acetate**	**4.82**	**5.01**
1530	1533	(*E*)-γ-Bisabolene	0.8	0.59
1579	1581	Caryophyllene oxide	0.65	0.72
1611	1616	Zingiberenol	---	0.15
1652	1653	α-Cadinol	0.68	---
1654	1655	Pogostole	1.05	---
1655	1657	(*S*)-Dihydrogalangal acetate	---	0.97
1690	1700	(*Z*)-α-*trans*-Bergamotol	0.45	0.41
		Total identified (%)	**95.4**	**96.28**

Not: The symbol (---) means not present.

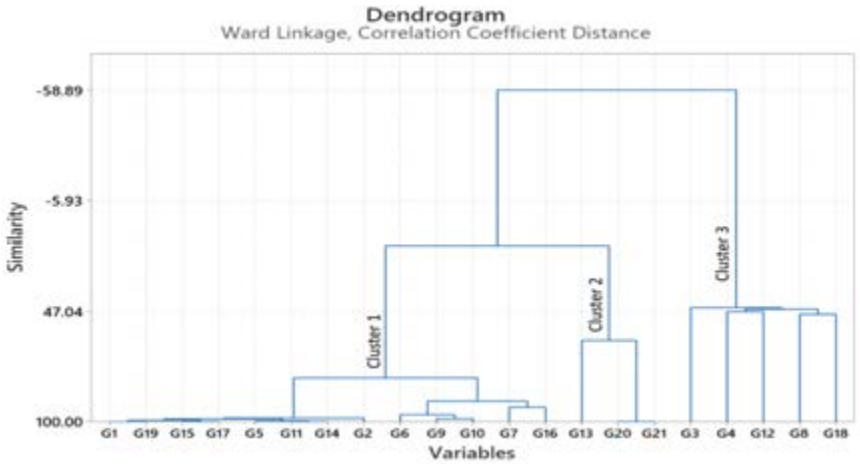


Figure 1. Multivariate analysis of the concentrations of major components in *Alpinia galanga* essential oils used for mosquito bioactivity screening. Dendrogram obtained from agglomerative hierarchical cluster analysis. G1 [2]; G2 [3]; G3 [4]; G4 [5]; G5 [6]; G6, G7 [7]; G8, G9 [8]; G10 [9]; G11 [10]; G12 [11]; G13 [12]; G14 [13]; G15 [14]; G16 [15]; G17 [16]; G18 [17]; G19 [18]; G20, G21: This study.

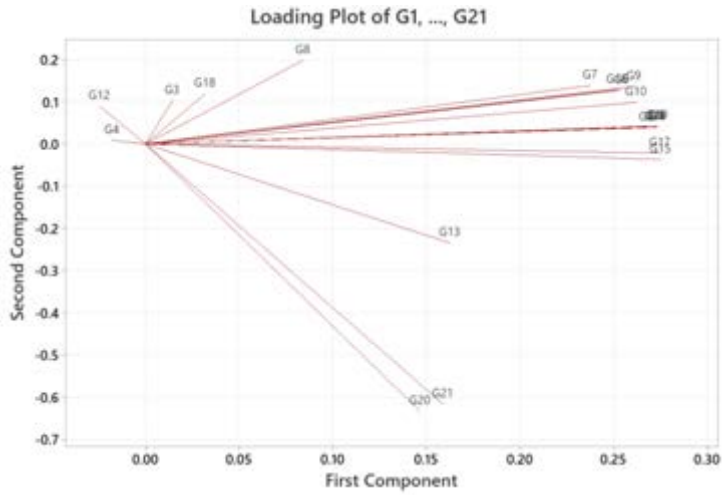


Figure 2. Principal component biplot of PC1 and PC2 scores and loadings, illustrating the correlations between major components and different *Alpinia galanga* essential oil samples.

Multivariate analysis of the major components of 21 essential oil samples of *A. galanga* rhizomes showed that they fell into three chemotypes. Cluster 1 comprised essential oil samples predominantly characterized by a high concentration of 1,8-cineole. Cluster 2, which included samples G20 and G21, was defined by a marked reduction in 1,8-cineole content. In contrast, Cluster 3 consisted of samples containing minimal or undetectable levels of 1,8-cineole.

Notably, essential oil samples G20 and G21 exhibited significant compositional differences compared to sample G19 previously analyzed by Nguyen et al. (2021) in Khanh Hoa, which was dominated by 1,8-cineole. This variation may be attributed to seasonal influences, as sample G19 was collected in February 2021, whereas samples G20 and G21 were obtained in November and October 2024, respectively. To the best of our knowledge, this is the first report documenting exceptionally high levels of chavicol acetate in essential oil samples from rhizome essential oil of *A. galanga*. Chavicol acetate is also found in high concentrations in the essential oils of several *Piper* species. Swagata Karak et al. (2018) recorded the highest content of 40.03% in *Piper betle* essential oil [19]. *Piper albispicum* essential oil has been reported to contain 16.3% chavicol acetate [20]. This study also found significant levels of eugenol acetate while other samples were negligible or undetectable.

4. CONCLUSIONS

The chemical composition of the essential oil extracted from the rhizome of *Alpinia galanga* collected in Khanh Hoa province was analyzed using gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS). In addition to the high content of 1,8-cineole (23.91%), consistent with previous reports, a distinct chemotype was identified in this study, characterized by the predominance of chavicol acetate (41.16%).

REFERENCES

1. Verma R. K. and Sharma N. Phytochemical and pharmacological activities of *Alpinia galangal*: A Review, *Asian J. Pharm. Pharmacol.* 8(3) (2022) 74-85. doi:10.31024/ajpp.2022.8.3.3.
2. Abdullah F., Subramanian P., Ibrahim H., Abdul Malek S. N., Lee G. S. and Hong S. L. Chemical composition, antifeedant, repellent, and toxicity activities of the rhizomes of galangal, Alpinia galanga against Asian subterranean termites, *Coptotermes gestroi* and *Coptotermes curvignathus* (Isoptera: Rhinotermitidae), *J. Insect Sci.* 15(1) (2015) 7-7. doi:10.1093/jisesa/ieu175.
3. Akhtar P., Ali M., Mir S. R. and Sharma M. P. Volatile constituents of rhizomes of *Alpinia galanga* (Linn.) Willd, *J. Essent. Oil Bear. Plants* 7(3) (2004) 243-246. doi:10.1080/0972-060X.2004.10643400.
4. Arambewela L.S.R., Arawwawala M., Owen N.L. and Jarvis B. Volatile oil of *Alpinia galanga* Willd.

of Sri Lanka. *J. Essent. Oil Res.* 19(5) (2007) 455-456. doi:10.1080/10412905.2007.9699950.

5. Charles D.J., Simon J.E. and Singh, N.K. The essential oil of *Alpinia galanga* Willd. *J. Essent. Oil Res.* 4(1) (1992) 81-82, doi:10.1080/10412905.1992.9698016.
6. Jantan I. B., Ahmad F.B. and Ahmad A.S. Constituents of the rhizome and seed oils of greater galangal *Alpinia galangal* (L.) Willd. from Malaysia. *J. Essent. Oil Res.* 16(3) (2004) 174-176. doi:10.1080/10412905.2004.9698687.
7. Mallavarapu G.R., Rao L., Ramesh S., Dimri B.P., Rajeswara Rao B.R., Kaul P.N. and Bhattacharya A.K. Composition of the volatile oils of *Alpinia galanga* rhizomes and leaves from India. *J. Essent. Oil Res.* 14(6) (2002) 397-399. doi:10.1080/10412905.2002.9699900.
8. Menon A.N. Chemical composition of the volatile oils of *Alpinia galanga* plant parts from Kerala. *J. Essent. Oil Bear. Plants* 9(3) (2006) 277-282, doi:10.1080/0972060X.2006.10643504.
9. Nampoothiri S. V., Menon A.N., Esakkidurai T. and Pitchumani K. Essential oil composition of Alpinia calcarata and Alpinia galanga rhizomes-A comparative study. *J. Essent. Oil Bear. Plants* 19(1) (2016) 82-87, doi:10.1080/0972060X.2015.1126534.
10. De Pooter H.L., Omar M.N., Coolsaet B.A. and Schamp N.M. The essential oil of greater galanga (*Alpinia galanga*) from Malaysia. *Phytochemistry* 24(1) (1985) 93-96. doi:10.1016/S0031-9422(00)80814-6.
11. Prakatthagomol W., Klayraung S. and Okonogi S. Bactericidal action of *Alpinia Galanga* Essential oil on food-borne bacteria. *Drug Discov. Ther.* 5(2) (2011) 84-89. doi:10.5582/ddt.2011.v5.2.84.
12. Pripdeevech P., Nuntawong N. and Wongpornchai S. Composition of essential oils from the rhizomes of three *Alpinia* species grown in Thailand. *Chem. Nat. Compd.* 45 (2009) 562-564. doi:10.1007/s10600-009-9367-1.
13. Raina A.P. Verma S.K. and Abraham Z. Volatile constituents of essential oils isolated from *Alpinia galanga* Willd. (L.) and *A. officinarum* Hance rhizomes from North East India. *J. Essent. Oil Res.* 1 (2014) 24-28. doi:10.1080/10412905.2013.822430.
14. Rana V.S., Verdeguer M. and Blazquez M.A. GC and GC/MS analysis of the volatile constituents of the oils of *Alpinia galanga* (L.) Willd and *A. officinarum* Hance rhizomes. *J. Essent. Oil Res.* 22(6) (2010) 521-524. doi:10.1080/10412905.2010.9700388.
15. Singh S., Sahoo S., Sahoo B.C., Naik B., Dash M., Nayak S. and Kar B. Enhancement of bioactivities of rhizome essential oil of *Alpinia galanga* (Greater Galangal) through nanoemulsification. *J. Essent. Oil Bear. Plants* 24(3) (2021) 648-657. doi:10.1080/0972060X.2021.1951847.
16. Tadtong S., Watthanachaiyingcharoen R. and Kamkaen N. Antimicrobial constituents and synergism effect of the essential oils from *Cymbopogon citratus* and *Alpinia galanga*. *Nat. Prod. Commun.* 9(2) (2014) 277–280. doi:10.1177/1934578X1400900237.
17. Zhou C., Li C., Siva S., Cui H. and Lin L. Chemical composition, antibacterial activity and study of the interaction mechanisms of the main compounds present in the Alpinia galanga rhizomes essential oil. *Ind. Crops Prod.* 165 (2021) 113441, doi:10.1016/j.indcrop.2021.113441.
18. Nguyen, B. Van; Hung, N.H.; Satyal, P.; Dai, D.N.; Huong, L.T.; Hien, T.V.; Vi, L.D.T.; Hoan, L.C.; Setzer, W.N. Chemical Composition and Pesticidal Activity of Alpinia Galanga (L.) Willd. Essential Oils in Vietnam. *Rec. Nat. Prod.* (2022) 182-187. doi:10.25135/rnp.263.21.05.2074.
19. Karak S., Acharya J., Begum S., Mazumdar I., Kundu R., and De B. Essential oil of Piper betle L. leaves: Chemical composition, anti-acetylcholinesterase, anti-β-glucuronidase and cytotoxic properties. *J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants* 10 (2018) 85-92. doi:10.1016/j.jarmap.2018.06.006.
20. Le N. V., Sam L.N., Huong L.T. and Ogunwande I.A. Chemical compositions of essential oils and antimicrobial activity of *Piper albispicum* C. DC. from Vietnam. *J. Essent. Oil Bear. Plants* 25(1) (2022) 82-92. doi:10.1080/0972060X.2022.2032840.

DOI: 10.15625/vap.2025.0147

Xây dựng phương pháp xác định đồng thời một số chất cấm trong thực phẩm bảo vệ sức khỏe hỗ trợ giảm cân bằng CE-C^{4}D

Nguyễn Khánh Hùng[1], Nguyễn Huy Việt[1], Vũ Thị Trang[2], Cao Công Khánh[2], Nguyễn Thị Oanh[1], Chu Thị Hoàng Nhẫn[1], Nguyễn Thị Thảo Nguyên[1,2], Vũ Hoàng Liên Hương[1], Hoàng Quốc Anh[1], Nguyễn Thị Ánh Hường[1], Lê Thị Hồng Hảo[2*]

[1]Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

[2]Viện Kiểm nghiệm An toàn vệ sinh thực phẩm Quốc gia

[*]Emails: *haolth@nifc.gov.vn*

1. MỞ ĐẦU

Tỉ lệ thừa cân và béo phì hiện nay đang gia tăng với mức báo động ở nhiều nơi trên thế giới, trong đó có Việt Nam. Để kiểm soát vấn đề này, dược phẩm giảm cân thường được sử dụng theo sự kê đơn của các bác sĩ và giám sát nghiêm ngặt do nguy cơ gây ra các tác dụng phụ nghiêm trọng [1]. Trong khi đó, thực phẩm bảo vệ sức khỏe (TPBVSK) thường là các sản phẩm có nguồn gốc tự nhiên, không cần kê đơn, rất được người tiêu dùng ưa chuộng. Tuy nhiên, một số nhà sản xuất đã trộn trái phép các tân dược (như: phenylpropanolamine (PPA), fenfluramine (Fen), sibutramine (Si) và loperamide (Lor)) vào các sản phẩm TPBVSK nhằm gia tăng hiệu quả, bất chấp nguy cơ gây ảnh hưởng xấu đến sức khỏe người sử dụng [2]. PPA là một chất kích thích hệ thần kinh giao cảm và được sử dụng trong thuốc như là tác nhân ức chế sự thông mũi và thèm ăn. PPA có thể tìm thấy trong hơn 100 loại thuốc ngoài thị trường, bao gồm thuốc làm thông mũi, giảm béo, điều trị bệnh tâm thần [3, 4]. Fen có cấu trúc tương tự d-amphetamine, có trong thành phần của một số loại thuốc với vai trò như một tác nhân kích thích thần kinh để ức chế sự thèm ăn [5, 6]. Sibutramine hydrochloride là một trong những loại thuốc gây chán ăn phổ biến nhất được tìm thấy trong các thực phẩm hỗ trợ giảm cân có nguồn gốc thảo dược [7]. Si nhanh chóng chuyển hóa thành các chất desmethyl: N-mono-desmethyl sibutramine và N,N-didesmethyl sibutramine trong cơ thể và tác dụng dược lý chủ yếu thông qua 2 chất chuyển hóa này để gây ra tác dụng giảm cân [8]. Lor là một dẫn xuất của piperidine, được sử dụng để kiểm soát và giảm triệu chứng tiêu chảy, chống nôn, giảm đau [9]. Một số trường hợp đã phải nhập viện cấp cứu khi sử dụng TPBVSK giảm cân có chứa các chất cấm nhóm sibutramine [10, 11]. Bộ Y tế đã ban hành Thông tư số 10/2021/TT-BYT ngày 30/6/2021 quy định danh mục chất cấm sử dụng trong sản xuất, kinh doanh thực phẩm bảo vệ sức khỏe [12], trong đó có các chất nhóm sibutramine. Do đó, việc xác định các chất này trong TPBVSK là cần thiết để đảm bảo chất lượng sản phẩm và bảo vệ sức khỏe người tiêu dùng.

Thông thường, việc xác định các hợp chất nhóm sibutramine được thực hiện bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử (UV-Vis) [13], điện di mao quản [2], sắc ký lỏng (LC) sử dụng một số detector khác nhau [7, 14, 15],… Trong nghiên cứu này, phương pháp điện di mao quản với detector độ dẫn không tiếp xúc (CE-C^{4}D) được sử dụng để phân tích đồng thời bốn chất PPA, Fen, Si và Lor trong TPBVSK. Phương pháp CE-C^{4}D có các ưu điểm như: trang thiết bị nhỏ gọn, hoạt động đơn giản, chi phí thấp, tiêu tốn ít mẫu và hóa chất, thời gian phân tích nhanh, hứa hẹn là một lựa chọn tốt cho việc phân tích các đối tượng chất cấm trong TPBVSK.

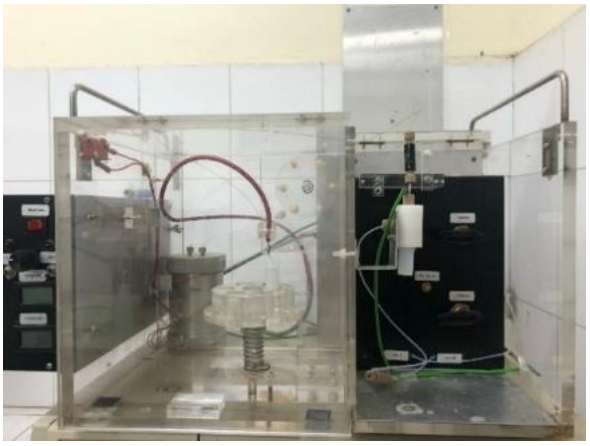
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các chất chuẩn sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: phenylpropanolamine hydrochloride (PPA) (Mikromol, code: MM0656.00-0250, lot: G1016222, độ tinh khiết: 99,7%), fenfluramine hydrochloride (Fen) (LGC, code: LGCFOR0608, lot 1075687, độ tinh khiết: 99,6%), sibutramine hydrochloride (Si) (Dr. Ehrenstorfer, code: C16944000, lot: G1262826, độ tinh khiết: 93,17%) và loperamid hydrochloride (Lor) (TRC, code: TRC-L469450, lot: 21-ABY-20-1, độ tinh khiết: 99,03%). Các hóa chất khác sử dụng trong nghiên cứu đều có độ tinh khiết phân tích và được cung cấp bởi Sigma-Adrich (Mỹ) hoặc Merck (Đức), bao gồm: methanol (MeOH), L-arginin (Arg), L-histindine (His), acetic acid (Ace). Các dung dịch chuẩn được pha trong MeOH rồi pha loãng bằng nước deion (với CE-C^4D) hoặc MeOH (với LC-MS/MS). Các dung dịch sử dụng cho CE-C^4D đều được pha chế bằng nước deion.

2.2. Thiết bị, dụng cụ

Hệ thiết bị CE-C^4D (Hình 1) sử dụng trong nghiên cứu này được cung cấp bởi công ty 3SAnalysis. Các thông tin về đặc điểm kỹ thuật của hệ thiết bị có thể tham khảo trong công bố trước đây của nhóm nghiên cứu [16].



Hình 1. Hệ thiết bị điện di mao quản CE-C^4D sử dụng trong nghiên cứu

Các thiết bị, dụng cụ cơ bản khác trong phòng thí nghiệm (cân phân tích, máy lắc vortex,…) cũng được sử dụng trong nghiên cứu. Mao quản silica (BGB Analytik AG, Thụy Sĩ) có đường kính trong (I.D.) 50 µm, tổng chiều dài 60 cm (chiều dài hiệu dụng 50 cm). Trước khi sử dụng, mao quản được hoạt hóa bằng dung dịch HCl 0,01 M, NaOH 0,01 M, nước deion và dung dịch điện ly.

Các điều kiện phân tích tích đồng thời 4 chất PPA, Fen, Lor, Si bằng phương pháp LC-MS/MS [14, 15] bao gồm: thiết bị LC-MS/MS (Agilent Triple Quad 6460) với cột C18 (150 mm × 3,0 mm, 3,5 µm) và tiền cột tương ứng; thể tích tiêm mẫu: 5 µL; tốc độ dòng: 0,4 mL/phút; pha động: formic acid 0,1% (A) và acetonitril (B) theo chương trình rửa giải gradient nồng độ: bắt đầu: 90%A-10%B; 2 phút: 90%A-10%B; 3 phút: 10%A-90%B; 7 phút: 10%A-90%B; 8 phút: 90%A-10%B; 10 phút: 90%A-10%B; khối phổ vận hành theo chế độ ion hóa ESI (+), chế độ quét MRM: PPA (151 → 134 và 151 → 115), Fen (231 → 187 và 231 → 160), Si (280 → 125 và 280 → 139), Lor (477 → 266 và 477 → 210) .

2.3. Mẫu nghiên cứu và quy trình xử lý mẫu

5 mẫu TPBVSK (M1, M2, M3, M4 và M5) được thu mua ngẫu nhiên (mua trực tiếp trên thị trường ở Hà Nội hoặc mua trực tuyến) năm 2024. Trong đó, M1, M2 là mẫu dạng viên nang cứng, các mẫu M3, M4, M5 là mẫu dạng bột trà.

Quy trình xử lý mẫu được thực hiện như sau [14, 15]: Mẫu viên nang cứng, sau khi tách vỏ nang, được xay nghiền và trộn đều bằng máy đồng nhất mẫu. Mẫu bột trà được trộn đều. Cân một lượng chính xác (khoảng 1–5 g) mẫu đã đồng nhất vào ống ly tâm 50 mL, sau đó thêm 10 mL MeOH, lắc xoáy và siêu âm dung dịch thu được trong 15 phút. Mẫu được ly tâm ở tốc độ 6000 vòng/phút trong 5 phút và phần dung dịch phía trên được chuyển vào bình định mức 25 mL. Cặn được chiết lại bằng 10 mL MeOH và gộp phần dung dịch phía trên vào dịch chiết lần 1, định mức đến 25 mL và lọc qua màng lọc 0,2 µm trước khi phân tích bằng CE-C^4D hoặc LC-MS/MS. Trong trường hợp cần pha loãng thêm, các dịch chiết trong MeOH có thể

được pha loãng thêm bằng nước deion để phân tích trên CE-C^4D, hoặc bằng MeOH để phân tích trên LC-MS/MS.

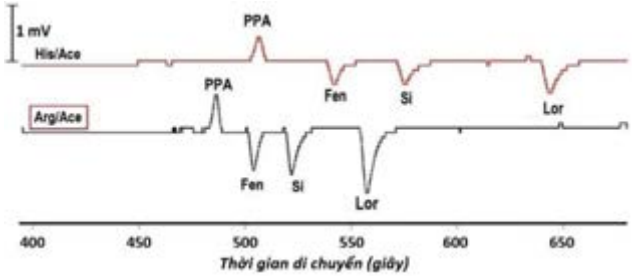
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát, lựa chọn điều kiện phân tích đồng thời PPA, Fen, Si và Lor bằng phương pháp CE-C^4D

Việc nghiên cứu khảo sát điều kiện phân tích đồng thời 4 chất PPA, Fen, Lor, Si được thực hiện trên thiết bị điện di mao quản CE-C^4 D. Các điều kiện được khảo sát bao gồm: thành phần, pH, nồng độ của dung dịch điện ly và thế tách. Việc bơm mẫu được thực hiện bằng phương pháp thủy động học xiphong ở chiều cao 25 cm trong 30 s. Các khảo sát được thực hiện với hỗn hợp PPA, Fen, Si ở nồng độ 130 ppm và Lor ở nồng độ 100 ppm.

3.1.1. Khảo sát thành phần và pH của dung dịch điện ly

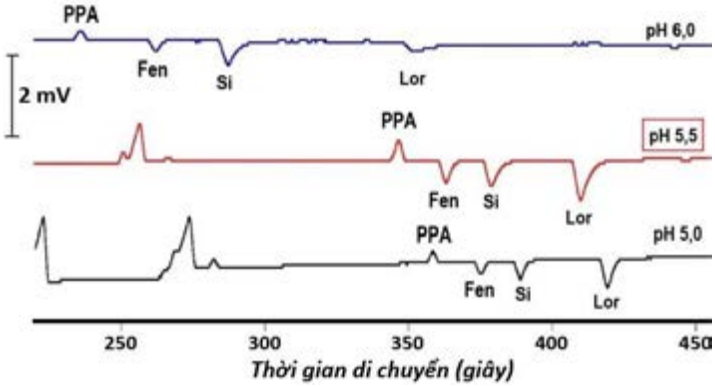
Thành phần và pH của dung dịch điện ly là các yếu tố ảnh hưởng nhiều trong phương pháp điện di mao quản. Trong đó, sự thay của bất kì một trong hai yếu tố này đều ảnh hưởng đến độ linh động điện di và dòng điện di thẩm thấu (EOF), đặc biệt thành phần dung dịch điện ly quyết định trực tiếp đến sự xuất hiện tín hiệu của các chất phân tích [16]. Một số dung dịch điện ly thường được sử dụng trong phương pháp CE-C^4 D đã được lựa chọn để khảo sát, bao gồm: Arg 10 mM/Ace và His 10 mM/Ace ở pH = 5,0 (Hình 2). Các điều kiện khác bao gồm: mao quản silica có đường kính trong 50 µm, tổng chiều dài 60 cm (chiều dài hiệu dụng 50 cm); thế tách 20 kV; bơm mẫu thủy động học xiphong ở chiều cao 25 cm trong 30 s.



Hình 2. Điện di đồ khảo sát ảnh hưởng của thành phần dung dịch điện ly

Kết quả ở Hình 2 cho thấy, hệ dung dịch điện ly Arg 10 mM/Ace cho tín hiệu tốt, cân đối, đường nền ổn định, thời gian phân tích hợp lý. Trong khi hệ dung dịch điện ly His 10 mM/Ace cho tín hiệu bé hơn, chân bị giãn rộng, thời gian di chuyển của các chất phân tích lâu hơn và đường nền không ổn định. Vì vậy, Arg 10 mM/Ace được lựa chọn là dung dịch điện ly phù hợp trong nghiên cứu này.

Sau khi lựa chọn được thành phần dung dịch điện ly, pH được thực hiện khảo sát tại các giá trị lần lượt là 5,0 - 5,5 - 6,0 bằng cách dùng Ace thêm vào dung dịch Arg 10 mM để điều chỉnh đến pH mong muốn. Kết quả được thể hiện ở Hình 3.

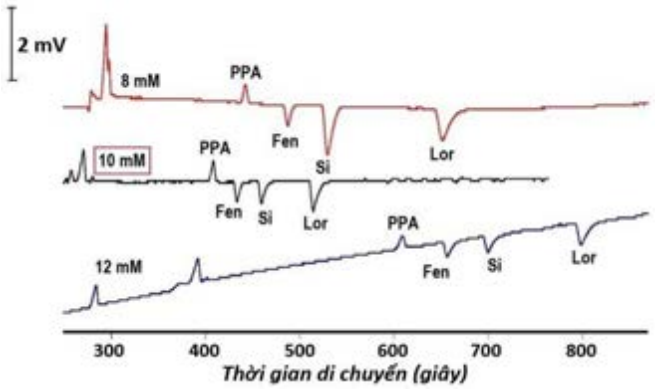


Hình 3. Điện di đồ khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch điện ly

Kết quả trong Hình 3 cho thấy, ở pH = 5,5, tín hiệu các chất phân tích tốt, sắc nhọn, cân đối và không bị giãn rộng, tín hiệu đường nền ổn định và thời gian phân tích hợp lý. Ở pH = 6,0 thời gian phân tích nhanh, nhưng tín hiệu các chất phân tích nhỏ, chân pic bị giãn rộng và đường nền kém ổn định so với pH = 5,5. Ngược lại, pH = 5,0 dù cho ra tín hiệu pic sắc nhọn và không bị giãn rộng, nhưng tín hiệu diện tích các pic nhỏ hơn và thời gian di chuyển lâu hơn, đường nền cũng kém ổn định hơn so với ở pH = 5,5. Do đó, pH = 5,5 được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo.

3.1.2. Khảo sát nồng độ dung dịch điện ly

Trong phương pháp điện di mao quản, nồng độ của dung dịch điện ly phải đủ lớn để giữ cho môi trường điện di ổn định. Nếu nồng độ thấp, quá trình di chuyển của ion bị ảnh hưởng dẫn đến tín hiệu không rõ ràng. Việc khảo sát nồng độ dung dịch điện ly được thực hiện bằng cách thay đổi nồng độ Arg lần lượt 8 mM, 10 mM, 12 mM và điều chỉnh bằng Ace đến pH = 5,5. Kết quả khảo sát được thể hiện trong Hình 4.

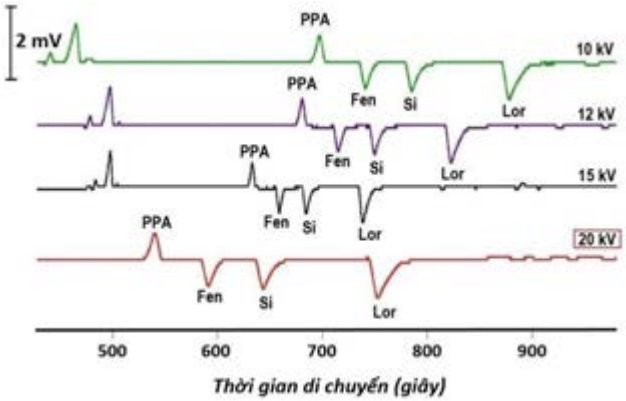


Hình 4. Điện di đồ khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch điện ly

Từ kết quả khảo sát ở Hình 4, hệ dung dịch điện ly Arg 10 mM/Ace cho tín hiệu tốt với đường nền ổn định, thời gian phân tích nhanh hơn so với các nồng độ khác, đảm bảo độ phân giải, tín hiệu cao, cân đối. Ở nồng độ 12 mM, tín hiệu bé, các chân bị giãn, có hiện tượng dâng nền theo thời gian và thời gian di chuyển của các chất phân tích lâu hơn so với nồng độ 10 mM. Tương tự, nồng độ 8 mM, thời gian di chuyển của các chất phân tích lâu hơn, chân bị giãn và đường nền kém ổn định hơn so với nồng độ 10 mM. Do đó, dung dịch điện ly Arg 10 mM/Ace pH = 5,5 được lựa chọn là phù hợp trong nghiên cứu này.

3.1.3. Khảo sát thế tách

Phương pháp điện di mao quản yêu cầu một nguồn thế tách V rất cao, thế V này tạo ra điện trường E và dòng điện I chạy trong mao quản. Đây cũng là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến kết quả phân tách các chất. Vì vậy cần phải tìm giá trị thế V thích hợp và duy trì nó trong suốt thời gian phân tích. Quá trình khảo sát thế tách của được thực hiện ở 12 kV, 15 kV và 20 kV sử dụng dung dịch điện ly Arg 10 mM/Ace (pH = 5,5). Kết quả được thể hiện trong Hình 5.



Hình 5. Điện di đồ khảo sát ảnh hưởng của thế tách

Kết quả ở Hình 5 cho thấy, ở thế tách 20 kV, so với các thế tách còn lại, cho tín hiệu có diện tích lớn nhất, thời gian phân tích nhanh hơn, hợp lý và đảm bảo độ phân giải. Mặc dù có xu hướng khi thế tách tăng lên sẽ cho kết quả phân tích tốt với thời gian ngắn hơn, tuy nhiên, trong điều kiện thời tiết có độ ẩm cao nếu tiếp tục tăng thế có thể tạo các tia lửa điện gây mất an toàn và tạo nhiễu nền. Do đó, 20 kV được lựa chọn là thế tách phù hợp trong nghiên cứu này.

Như vậy, sau quá trình khảo sát, các điều kiện được lựa chọn để xác định đồng thời PPA, Fen, Si và Lor bằng phương pháp CE-C^4D bao gồm: mao quản silica đường kính trong 50 µm có tổng chiều dài 60 cm (chiều dài hiệu dụng 50 cm), dung dịch điện ly Arg 10 mM/Ace (pH = 5,5), thế tách 20 kV, bơm mẫu thủy động học kiểu xi phông ở độ cao 25 cm trong 30 s.

3.2. Đánh giá phương pháp phân tích

Trên cơ sở các điều kiện phân tích đã được lựa chọn, các đường chuẩn 7 điểm xác định lần lượt PPA, Fen, Si và Lor bằng phương pháp CE-C^4D đã được xây dựng trong khoảng nồng độ 3,0 - 130 ppm. Mỗi điểm chuẩn được đo lặp lại 3 lần rồi lấy diện tích trung bình của các tín hiệu, giá trị này được sử dụng để dựng đường chuẩn biểu thị sự phụ thuộc vào nồng độ chất phân tích tương ứng.

Giới hạn phát hiện (LOD) của thiết bị đối với mỗi chất phân tích được xác định bằng cách pha loãng dần hỗn hợp dung dịch chuẩn của 4 chất phân tích cho tới nồng độ nhỏ nhất mà cho tỉ lệ tín hiệu so với nhiễu nền (S/N) bằng 3. Từ giá trị LOD, có thể xác định được giới hạn định lượng (LOQ) của các chất qua biểu thức: LOQ = (10/3) × LOD. Kết quả đường chuẩn và các giá trị LOD, LOQ được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1. Đường chuẩn và các giá trị LOD, LOQ của PPA, Fen, Si, Lor

Tên chất phân tích	Phương trình đường chuẩn (y = ax + b)	R^2	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
PPA	y = 0,2138x – 0,4196	0,9996	2,0	6,6
Fen	y = 0,3812x – 0,8607	0,9964	2,0	6,6
Si	y = 0,3956x – 0,4903	0,9975	2,0	6,6
Lor	y = 0,7404x – 0,3459	0,9972	1,0	3,3

Từ các giá trị LOD của thiết bị thu được, giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) được xác định trên nền mẫu trắng (mẫu đã được xác định không chứa các chất phân tích: mẫu M3) thu được là 4,5 mg/kg đối với PPA, Fen, Si và 2,2 mg/kg đối với Lor.

Độ đúng và độ chụm của phương pháp được đánh giá tương ứng qua độ thu hồi và độ lặp lại (sử dụng giá trị độ lệch chuẩn tương đối RSD%) khi phân tích hỗn hợp PPA, Fen, Si ở các mức nồng độ 30 ppm, 80 ppm, 130 ppm và Lor ở các mức nồng độ 30 ppm, 70 ppm, 100 ppm thêm chuẩn trên nền mẫu trắng (mẫu không phát hiện các chất phân tích: mẫu M1). Kết quả độ thu hồi của các chất đạt được trong khoảng 90,4% đến 108,3% và RSD với 7 lần đo lặp lại (n = 7) trong khoảng 1,32% đến 4,08%, cho thấy phương pháp có độ đúng và độ chụm tốt, đáp ứng yêu cầu của AOAC [17].

3.3. Phân tích mẫu thực tế

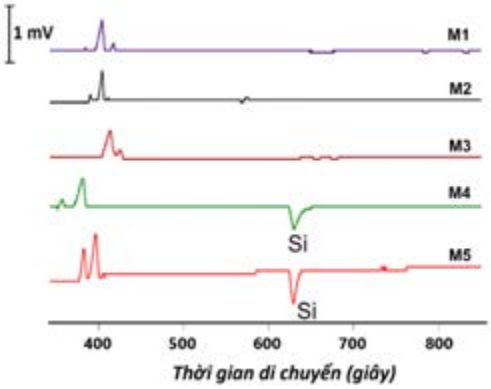
Sau khi được đánh giá đáp ứng yêu cầu của AOAC, phương pháp được áp dụng để xác định hàm lượng của PPA, Fen, Si và Lor trong 5 mẫu TPBVSK đã thu thập được. Kết quả hàm lượng của các chất phân tích được phát hiện trong 5 mẫu TPBVSK bằng phương pháp CE-C^4D và đo đối chứng bằng phương pháp LC-MS/MS được thể hiện trong Bảng 2 và Hình 6.

Kết quả thu được ở Bảng 2 và Hình 6 cho thấy, không phát hiện tất cả các chất phân tích trong ba mẫu (M1, M2, M3). Si được phát hiện trong hai mẫu (M4, M5) với hàm lượng tương ứng là 187 mg/kg và 370 mg/kg. Các kết quả này đã được đối chứng với phương pháp LC-MS/MS cho sai khác về hàm lượng Si trong khoảng –5,13 % đến +3,31 %, cho thấy phương pháp CE-C^4D là đáng tin cậy.

Bảng 2. Kết quả phân tích các mẫu TPBVSK hỗ trợ giảm cân bằng phương pháp CE-C^{4}D và LC-MS/MS

STT	Ký hiệu mẫu	Dạng mẫu	Hàm lượng sibutramine (mg/kg)		
			CE-C^{4}D	LC-MS/MS	Sai khác giữa hai phương pháp (%)
1	M1	Viên nang	-	-	-
2	M2	Viên nang	-	-	-
3	M3	Bột trà	-	-	-
4	M4	Bột trà	187	181	+3,31
5	M5	Bột trà	370	390	–5,13

Ghi chú: "-": Không phát hiện.



Hình 6. Điện di đồ phân tích các mẫu TPBVSK

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã xây dựng thành công phương pháp CE-C^{4}D nhằm xác định đồng thời bốn chất PPA, Fen, Si, Lor trong TPBVSK. LOD đạt được là 1,0 ppm đối với Loperamide và 2,0 ppm đối với ba chất còn lại. Phương pháp đã được đánh giá đáp ứng yêu cầu của AOAC và được áp dụng để phân tích đồng thời bốn chất trong 5 mẫu TPBVSK. Kết quả đã phát hiện Si trong 2 mẫu bột trà. Các kết quả này cũng đã được đối chứng bằng phương pháp LC-MS/MS cho sai khác về hàm lượng Si trong hai mẫu trong khoảng –5,13% đến +3,31 %. Mặc dù độ nhạy của phương pháp còn hạn chế, CE-C^{4}D có thể được sử dụng để sàng lọc sơ bộ các mẫu TPBVSK nói riêng và các sản phẩm thực phẩm nói chung, trước khi phân tích xác nhận thêm bằng các phương pháp tiêu chuẩn. Phương pháp sẽ tiếp tục được nghiên cứu để mở rộng hơn nữa các chất nhóm giảm cân và đánh giá được nhiều đối tượng mẫu khác nhau nhằm góp phần đảm bảo chất lượng sản phẩm và bảo vệ quyền lợi người tiêu dùng.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài Mã số 104.04-2021.38.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. WHO Technical Report Series Obesity: Preventing and Managing the Global Epidemic, 2000.
2. Akamatsu S, Mitsuhashi T. (2013), Simultaneous determination of pharmaceutical components in dietary supplements for weight loss by capillary electrophoresis tandem mass spectrometry, Drug Testing and Analysis, vol. 6, iss. 5, 426-433, https://doi.org/10.1002/dta.1524.

3. Kernan W. N. et. al. (2000), Phenylpropanolamine and the Risk of Hemorrhagic Stroke, New England Journal of Medicine, vol. 343, iss. 25, 1826-32, https://doi.org/10.1056/NEJM200012213432501.
4. Leo P. J., Hollander J. E., Shih R. D., Marcus S. M. (1996), Phenylpropanolamine and Associated Myocardial Injury, Annals of Emergency Medicine, vol. 28, iss. 3, 359-362, https://doi.org/10.1016/S0196-0644(96)70038-0.
5. White F. J., Appel J. B. (1981), A neuropharmacological analysis of the discriminative stimulus properties of fenfluramine. Psychopharmacology (Berl), vol. 73, 110-115, https://doi.org/10.1007/BF00429199.
6. Rothman R. B., Ayestas M. A., Dersch C. M., Baumann M. H. (1999), Aminorex, Fenfluramine, and Chlorphentermine Are Serotonin Transporter Substrates, Circulation, vol. 100, iss. 8, 869-75, https://doi.org/10.1161/01.CIR.100.8.869.
7. Huang Z., Xiao S., Luo D., Chen B., Yao S. (2008), Simultaneous Determination of Sibutramine and N-Di-desmethylsibutramine in Dietary Supplements for Weight Control by HPLC-ESI-MS, Journal of Chromatographic Science, vol. 46, iss. 8, 707-11. https://doi.org/10.1093/chromsci/46.8.707.
8. Suthar A. P., Dubey S. A., Patel S. R. (2009), A Validated Specific Reverse Phase Liquid Chromatographic Method for the estimation of Sibutramine Hydrochloride Monohydrate in bulk drug and capsule dosage forms, International Journal of ChemTech Research, vol. 1, no. 4, 793-801.
9. Homayun Kabir et. al. (2017), Method Validation for Assay of Loperamide Hydrochloride by HPLC in Loperamide Hydrochloride Tablets, International Journal of Advanced Research in Chemical Science, vol. 4, iss. 4, 11-27, https://doi.org/10.20431/2349-0403.0404002.
10. https://baochinhphu.vn/canh-bao-san-pham-detox-tao-ho-tro-giam-can-chua-sibutramin-102240418165537458.htm. Truy cập ngày 10/4/2025.
11. https://bachmai.gov.vn/bai-viet/nao-ton-thuong-nang-vi-uong-thuoc-giam-can-mua-qua-mang-xa-hoi?id=dcc110f4-e5d3-4ade-b27f-28feb0da9e90. Truy cập ngày 10/4/2025.
12. Bộ Y tế (2021), Thông tư số 10/2021/TT-BYT ngày 30/6/2021 quy định danh mục chất cấm sử dụng trong sản xuất, kinh doanh thực phẩm bảo vệ sức khỏe, Phụ lục Danh mục các chất.
13. Walash M. I., El-Enany N., Saad S. (2010), A New Spectrophotometric Method for Determination of Phenylpropanolamine HCl in its Pharmaceutical Formulations via Reaction with 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone, International Journal of Biomedical Science, vol. 6, iss. 2, 150-157, https://doi.org/10.59566/IJBS.2010.6150.
14. Hyung Joo Kim et. al. (2014), Monitoring of 29 weight loss compounds in foods and dietary supplements by LC-MS/MS, Food Additives & Contaminants: Part A, vol. 31, no. 5, 777-783, https://doi.org/10.1080/19440049.2014.888497.
15. Yun Zeng et al. (2016), Analysis of 40 weight loss compounds adulterated in health supplements by liquid chromatography quadrupole linear ion trap mass spectrometry, Drug Testing and Analysis, vol. 8, iss. 3-4, 351-356, https://doi.org/10.1002/dta.1846.
16. Nguyen T. A. H et. al. (2014), Simple semi-automated portable capillary electrophoresis instrument with contactless conductivity detection for the determination of β-agonists in pharmaceutical and pig-feed samples, Journal of Chromatogr A, vol. 1360, 305-311. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.07.074.
17. AOAC Official Methods of Analysis, Appendix F: Guidelines for standard method performance requirements, 2012.

Method development for simultaneous determination of some illegal compounds in weight-loss supplements by CE-C^4D

Abstract. The rising global prevalence of obesity has increased reliance on pharmaceuticals and health supplements for the treatment and management of this chronic disease. Alarmingly, many contract manufacturers illegally adulterate health supplements with anti-obesity drugs while advertising them as natural extracts, disregarding their toxicity and potentially fatal risks, thereby promoting overconsumption without medical supervision. In this study, we developed a CE-C^4D method to simultaneously analyze four illicit adulterants: phenylpropanolamine (PPA), fenfluramine (Fen), sibutramine (Si), and loperamide (Lor). The optimized CE-C^4D analysis was performed in 60 cm × 50 μm I.D. fused silica capillaries (effective length of 50 cm) with an Arg 10 mM/Ace background electrolyte solution (pH 5.5), a separation voltage of +20 kV, and siphoning hydrodynamic injection at 25 cm height for 30 s. Detection limits were 1.0 ppm for Lor and 2.0 ppm for the other three compounds. The analysis of real samples indicated that Si was detected in only 2 out of 5 health supplement samples, at levels of 187 and 370 mg/kg, respectively. The CE-C^4D results were cross-checked using LC–MS/MS, showing good agreement between the two methods, with deviations ranging from –5.13% to +3.31%, demonstrating that the CE-C^4D method is reliable.

Keywords: Anti-obesity drugs, weight-loss, phenylpropanolamine, fenfluramine, sibutramine, loperamide, health supplements, CE-C^4D.

DOI: 10.15625/vap.2025.0148

Investigation of the Synthesis of Cashew Nutshell Liquid-Modified Polystyrene for Antibacterial Plastic Applications

Nguyen Bui Anh Duy[1,2], Nguyen Thanh Huy[1,2], Tran Nhu Y[1,2], Huynh Tram Gia Phu[1,2], Phan Quoc Phu[1,2,*]

[1]*Department of Polymer Materials, Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), 268 Ly Thuong Kiet Street, Dien Hong ward, Ho Chi Minh City, Viet Nam*

[2]*Vietnam National University Ho Chi Minh City (VNUHCM), Thu Duc ward, Ho Chi Minh City, Viet Nam*

Emails: pqphu@hcmut.edu.vn*

Abstract. In this study, an antibacterial polystyrene material was successfully synthesized via emulsion polymerization and modified with cashew nutshell liquid (CNSL), a natural resource rich in phenolic compounds. The synthesis was carried out using a surfactant system derived from oleic acid and NaOH, under various reaction times (3 h, 4 h, and 5 h). The resulting materials were characterized in terms of yield, chemical structure (FTIR), antibacterial activity and molecular weight distribution (GPC). The results demonstrated that CNSL functional groups were successfully grafted onto the PS matrix, as indicated by the appearance of O-H and C-O bands in FTIR spectra. The PS-3 sample (3 h reaction) showed the most balanced characteristics with a moderate yield (40.93%), favorable molecular weight ($M_w \approx 94{,}097$ g/mol, PDI = 2.87), and the highest antibacterial activity (2.42 mm inhibition zone). These findings suggest that CNSL is an effective bio-based modifier for PS, enabling the development of low-cost, environmentally friendly antibacterial plastic materials suitable for consumer and medical applications.

Keywords: Antibacterial, emulsion polymerization, green chemistry, polystyrene, sustainable materials.

1. INTRODUCTION

In recent years, the rapid emergence of drug-resistant microbial strains and the increasing demand for improved hygiene in both daily life and industrial production have driven intensive research into antimicrobial materials [1]. Among them, metal-based antimicrobial agents such as silver (Ag), copper (Cu), zinc oxide (ZnO), and copper oxide (CuO) were demonstrated to be effective in eliminating bacteria, viruses, and fungi, and were widely applied in fields such as healthcare [2], packaging [3], and water purification systems [4].

However, several limitations were associated with these metal-based materials. First, metal nanoparticles were reported to pose cytotoxic risks to human cells [5], primarily through mechanisms involving the generation of reactive oxygen species (ROS) [6], which led to DNA damage, membrane disruption, and ultimately cell death [7]. In addition, once released into the environment, these metals were found to accumulate in water, soil, and the food chain, thereby adversely affecting ecosystems and human health [8]. Moreover, the synthesis and processing of metallic nanomaterials typically required complex conditions, involved high production costs, and were considered difficult to stabilize in long-term applications [9].

In contrast, polystyrene (PS) has been considered a popular and cost-effective alternative in industrial production due to their lightweight nature, durability, ease of processing, and low cost. Polystyrene has been widely used in consumer products such as food containers, plastic utensils, disposable cups, insulation materials, electronic components, and single-use medical devices [10]. However, pristine PS was recognized to lack inherent antimicrobial properties, which significantly limited its application in areas requiring high standards of hygiene and biological safety. Recent studies have attempted to improve the

antibacterial activity of PS by incorporating cashew nutshell liquid (CNSL). Most of these works, however, relied on simple physical blending between PS and cashew nutshell oil, resulting in poor stability and the loss of antibacterial components after washing due to the absence of chemical bonding.

To address this research gap, the present study employed a novel strategy in which cashew nutshell liquid was introduced together with the styrene monomer during emulsion polymerization. CNSL mainly consists of cardanol, a phenolic compound containing both hydroxyl and unsaturated alkyl groups that can readily participate in free-radical reactions, allowing covalent bonding of cardanol moieties onto the PS backbone through a radical mechanism. This chemical incorporation, rather than simple physical blending, was expected to enhance both structural stability and antibacterial functionality of the polymer [11]. Accordingly, this study developed an antimicrobial PS-based material chemically modified with CNSL, aiming to improve the functional performance of PS while promoting the valorization of agricultural by-products. The resulting material is intended for practical applications in food packaging, household goods, and medical devices, aligning with the principles of green chemistry and sustainable materials.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

Cashew nutshell was collected from Dong Nai province, Vietnam. The styrene monomer (C_8H_8) used had a purity of 99% (10–15 ppm), supplied by Macklin (China, catalog number S817905-500 mL), Sodium hydroxide (NaOH), oleic acid($C_{18}H_{34}O_2$), Potassium peroxydisulfate ($K_2S_2O_8$), hydrochloric acid (HCl), Nutrient Agar (Coded GM561A-500G.s) were purchased from Sigma-Aldrich. Distilled water was provided from our faculty Polymer Material Laboratory.

2.2. Methods

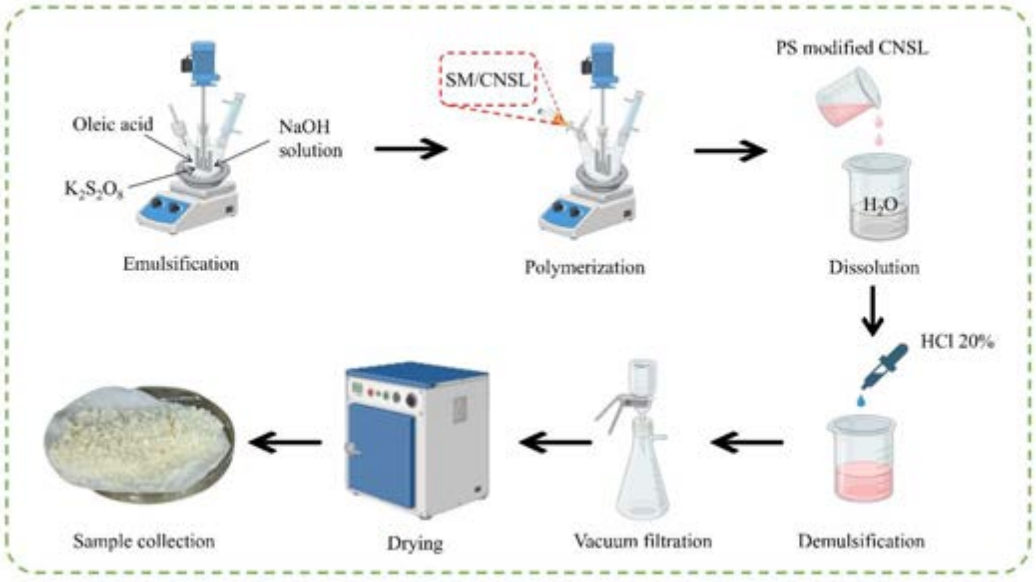


Figure 1. Manufacturing process of antibacterial PS material

Antibacterial polystyrene was synthesized via emulsion polymerization using a surfactant generated in situ from oleic acid and sodium hydroxide solution. The synthesis was carried out in a reflux-equipped reaction system. Initially, 0.4 wt% NaOH (based on the total reaction mixture) was introduced into the reaction flask, followed by the sequential addition of 2 wt% oleic acid (based on the total reaction mixture) and 1 wt% potassium persulfate ($K_2S_2O_8$, based on the total reaction mixture) at 40 °C under continuous stirring to form a stable emulsion. After 30 minutes of emulsification, a mixture containing 50 wt% styrene monomer (based on the total reaction mixture) and 10 % CNSL (relative to the volume of styrene) was

gradually added to the reaction system. The polymerization was performed at 90 °C for 3, 4, and 5 hours. The resulting products were labeled PS-3, PS-4, and PS-5, corresponding to their respective polymerization times. Upon completion of the reaction, the emulsion was broken using 20 wt% HCl solution. The polymer was collected by vacuum filtration, washed repeatedly with deionized water until neutral pH, and dried at 60 °C before storage in a dry environment for further characterization. Figure 1 illustrates the fabrication process of the antibacterial PS material. A control sample (PS-0) was prepared using the same procedure for 3 hours without CNSL modification.

2.3. Characterization

2.3.1. Polystyrene synthesis yield

The yield of polystyrene synthesis was determined according to Eq. 1, as shown below:

$$H(\%) = \frac{m_s}{m_i} * 100$$

where m_i is the initial mass of styrene monomer (g), and m_s is the mass of the obtained polystyrene (g).

2.3.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

The chemical structures of CNSL, unmodified PS, and modified PS were analyzed using FTIR (NICOLET 6700, Thermo, USA). Spectra were recorded over 400–4000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} and 64 scans.

2.3.3. Evaluation of Antibacterial Activity

The antibacterial activity of CNSL, unmodified polystyrene, and modified polystyrene was evaluated using the disk diffusion method with slight modifications. Sterile filter paper was cut into discs with a diameter of 6 mm (d) and impregnated with the prepared polymer solutions. Antibacterial polystyrene (PS) synthesized in solid form form was first dissolved in styrene monomer to obtain a homogeneous solution. A fixed volume of this solution (20 µL) was then pipetted onto the center of each disc using a sterile micropipette, ensuring uniform impregnation. The discs were subsequently air-dried under sterile conditions to antibacterial testing [12]. These discs were placed on Nutrient Agar plates pre-inoculated with Escherichia coli (Gram-negative, ATCC 25922) at an inoculum density of approximately 10^5 CFU/mL and incubated at 37 °C for 24 hours [13]. After incubation, antibacterial activity was determined by measuring the diameter of the inhibition zone using a digital caliper. The inhibition zone width (IZW, mm) was calculated using the following equation Eq. 2 below [14].

$$IZW = D - d \quad (2)$$

where D is the diameter of the entire inhibition zone (mm), and d is the diameter of the paper disc (6 mm). Each sample was tested in triplicate, and results were reported as mean ± standard deviation. The value of (D – d) reflects the antibacterial efficacy of the tested material.

2.3.4. Gel Permeation Chromatography (GPC)

The The number-average molecular weight and molecular weight distribution of PS-3 was determined by gel permeation chromatography (GPC) using an Agilent 1100 system equipped with a 10^4 Å pore-size analytical column. The analysis was carried out at the Institute of Materials Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam. Samples were dissolved in toluene (~2 mg/mL) and filtered through a 0.45 µm membrane prior to injection. Toluene served as the mobile phase at 1.0 mL/min and 30 °C. The PDI was determined according to Eq. 3 below [1].

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (3)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Synthetic yield

The synthetic yield was considered an important parameter reflecting the feasibility of the polystyrene synthesis process. The unmodified sample (PS-0) showed the highest yield (68.66%) using Eq. 1, as it was prepared using a synthesis method that had been widely studied and regarded as optimal [15]. However, when polystyrene was modified with cashew nutshell liquid, the yield tended to decrease gradually with longer reaction times, reaching 40.93%, 33.97%, and 18.75% for samples PS-3, PS-4, and PS-5, respectively (Figure 2). This reduction was likely caused by the modification process exceeding the optimal reaction time. When the treatment time was extended, uncontrolled polymerization, excessive crosslinking, or chain degradation might have occurred, leading to a brittle and less stable polymer structure that was more easily lost during mechanical stirring, washing and purification steps [16]. As a result, the overall yield decreased. In this context, the PS-3 sample achieved a relatively higher yield because the modification time was properly controlled, which ensured sufficient reactivity for bonding between polystyrene and CNSL without significantly weakening the polymer chains. This result not only highlighted the importance of controlling reaction conditions during the modification process but also demonstrated the potential to design antimicrobial polystyrene materials by optimizing the reaction time to ensure both efficient functional group attachment and high synthetic yield.

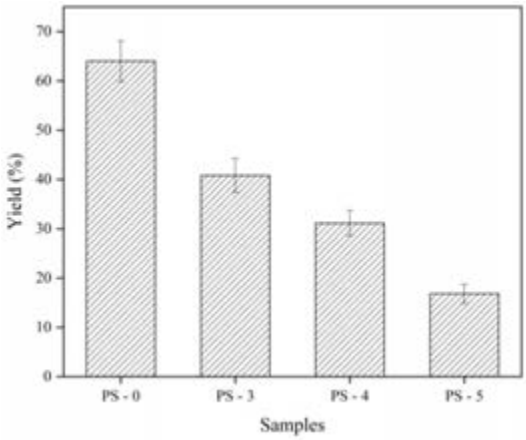


Figure 2. Bar chart of PS synthesis yield under different conditions

3.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

FTIR analysis in Figure 3 revealed significant changes in the chemical structure of polystyrene (PS) after modification with CNSL. For the unmodified sample (PS-0), the spectrum mainly showed characteristic peaks of polystyrene chains, including aromatic C–H stretching about 3025 cm^{-1}, aliphatic C–H stretching (CH_2, CH_3) at 2920 and 2850 cm^{-1}, and aromatic C=C stretching around 1600 cm^{-1} [17]. After the modification process, the FTIR spectrum showed some new absorption peaks including the peak around 3330 cm^{-1} (O–H stretching), which is characteristic of hydroxyl groups from phenolic compounds in CNSL, the enhancement of CH_2, CH_3 vibrations (about 2920–2850 cm^{-1}) due to the presence of long alkyl chains and the C–O peak (around 1200–1250 cm^{-1}) related to ester or ether bonds formed between phenol groups and polymer chains [18, 19]. These changes confirmed that functional groups from CNSL were successfully incorporated into the PS polymer network. However, when comparing the modification samples with each other, the intensities of the O–H and CH_2, CH_3 peaks tended to decrease with increasing reaction time. This phenomenon could be explained by the progressive reaction between phenolic hydroxyl groups and the polymer chain, which reduced the number of free hydroxyl groups available. Similarly, partial degradation of long alkyl chains from cardanol within the polymer network might have occurred, leading to a decrease in CH_2, CH_3 stretching intensity. Furthermore, no new or unexpected peak were observed in the modified samples compared to the chemical structures of CNSL and PS, suggesting that the chemical structure of PS was largely preserved after the modification process. These results demonstrated that the applied

modification process was effective for the preparation of antibacterial PS plastic materials and within the scope of this study, the PS-3 sample showed the most favorable balance between structural modification and material integrity.

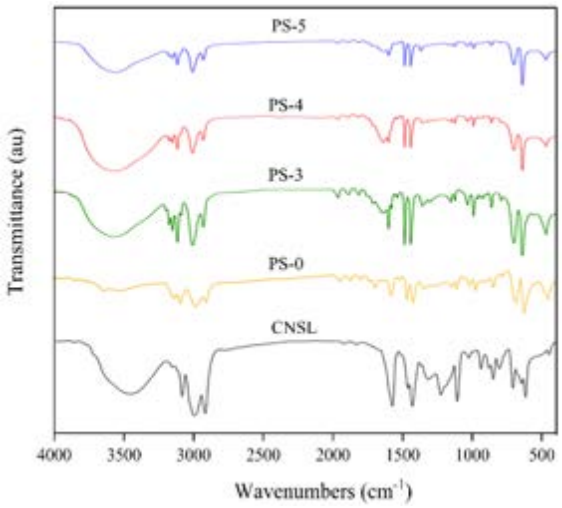


Figure 3. FTIR spectra of PS under different conditions

3.3. Antibacterial efects

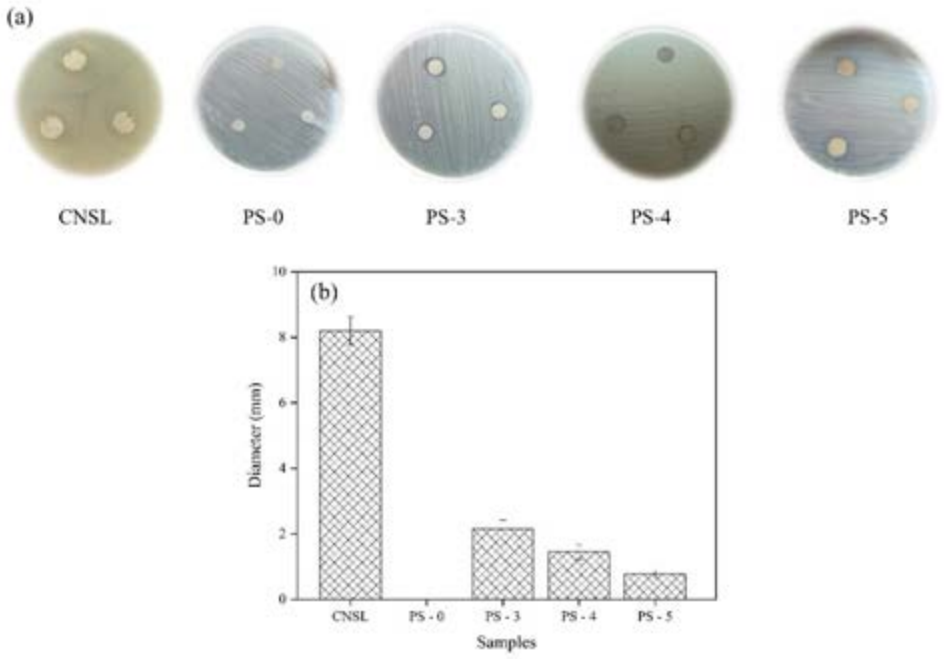


Figure 4. (a) Antibacterial zones of the samples on agar plates, (b) Diameter of antibacterial zones (mm)

The main objective of this study is to develop antibacterial polystyrene materials through chemical modification with cashew nutshell liquid, a natural source rich in phenolic compounds such as cardanol and anacardic acid [20]. These compounds were known for their strong antibacterial activity, mainly through a mechanism involving cell membrane disruption caused by the generation of free radicals from phenolic hydroxyl groups [21, 22]. The analysis results as shown in Figure 4a show that the unmodified sample (PS-0) did not exhibit any inhibition zone, reflecting the typical biological inertness of untreated PS. In contrast, the modified samples showed clear antibacterial activity, with inhibition zones of 2.42 mm, 1.67 mm, and 0.92 mm, respectively using Eq. 2 (Figure 4b). Notably, the antibacterial activity was reduced as the modification

time increased, even though all samples were successfully modified, as confirmed by FTIR analysis. This result suggested that the antibacterial performance did not solely depend on the presence of antibacterial compounds, but also on the chemical state of the functional groups after modification. When the reaction time was extended, phenolic groups in CNSL were likely to form ester or ether linkages with the polymer chains, reducing the number of free phenolic hydroxyl groups - major contributors to free radical generation. As a result, the active compounds were either immobilized or restricted in their mobility, and their ability to diffuse and interact with bacterial cells was diminished [22]. Among the modified samples, PS-3 showed the largest inhibition zone, indicating that this modification condition allowed efficient bonding of antibacterial functional groups while still maintaining their biological activity. This results not only confirmed the feasibility of producing antibacterial PS materials using CNSL but also highlighted the importance of controlling reaction conditions to preserve antibacterial effectiveness.

3.4. Gel Permeation Chromatography (GPC)

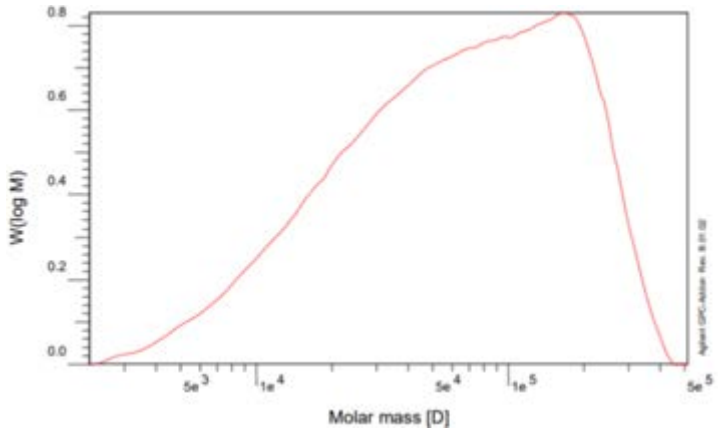


Figure 5. GPC graph of PS-3 sample

Gel Permeation Chromatography (GPC) analysis of the PS-3 sample was presented in Figure 5. The number-average molecular weight (Mn) was measured at $3.2708e^4$ g/mol, and the weight-average molecular weight (Mw) was determined to be $9.4097e^4$ g/mol. The polydispersity index (PDI) was calculated as 2.87 using Eq. 3. Although the PDI exceeded the ideal value for a homogeneous polymer (PDI ≈ 1), it was considered acceptable for materials synthesized from natural sources under conditions that could not be strictly controlled. A PDI greater than 2 was associated with the presence of both long and short chains, indicating a moderate distribution of molecular weight. Moreover, the molecular weights of PS-3 were found to be slightly lower or nearly equal to those reported in previous studies on the synthesis of PS resin [23, 24]. This can be attributed to the 3-hour modification time, which was sufficient to promote the reaction between the functional groups of CNSL and the PS matrix without exceeding the threshold that would trigger degradation or unwanted side reactions, thereby preventing significant shortening of the polymer chains. The GPC results of the PS-3 sample were interpreted to indicate a polymer structure suitable for applications requiring processability under mild conditions, while mechanical toughness was expected to be maintained at a stable level.

4. CONCLUSIONS

This study demonstrated the successful synthesis of antibacterial polystyrene (PS) via chemical modification with cashew nutshell liquid (CNSL), with reaction time identified as a key factor affecting yield and antibacterial activity. Among the samples, PS-3 (modified for 3 h) showed the best performance, achieving a synthesis yield of 40.93% and the largest inhibition zone of 2.42 mm. These results confirm the effective incorporation of functional groups from CNSL while maintaining polymer integrity. Future work

will focus on evaluating the mechanical properties, thermal stability, and cytotoxicity of PS-3 to assess its potential for practical applications.

Acknowledgements. We acknowledge Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), VNU-HCM for supporting this study.

REFERENCES

1. Tarin-Pello A., Suay-Garcia B., Perez-Gracia M.-T. - Antibiotic resistant bacteria: current situation and treatment options to accelerate the development of a new antimicrobial arsenal, Expert Rev. Anti - Infect. **20** (8) (2022) 1095-1108. https://doi.org/10.1080/14787210.2022.2078308.
2. Franco D., Calabrese G., Guglielmino S. P. P., Conoci S. - Metal-based nanoparticles: Antibacterial mechanisms and biomedical application, Microorganisms. **10** (9) (2022) 1778. https://doi.org/10.3390/microorganisms10091778.
3. Hoseinnejad M., Jafari S. M., Katouzian I. - Inorganic and metal nanoparticles and their antimicrobial activity in food packaging applications, Crit. Rev. Microbiol. **44** (2) (2018) 161-181. https://doi.org/10.1080/1040841X.2017.1332001.
4. Bahcelioglu E., Unalan H. E., Erguder T. H. - Silver-based nanomaterials: A critical review on factors affecting water disinfection performance and silver release, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. **51** (20) (2021) 2389-2423. https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1784666.
5. Vimbela G. V., Ngo S. M., Fraze C., Yang L., Stout D. A. - Antibacterial properties and toxicity from metallic nanomaterials, Int. J. Nanomed. (2017) 3941-3965. https://doi.org/10.2147/IJN.S134526.
6. Abdal Dayem A., Hossain M. K., Lee S. B., Kim K., Saha S. K., Yang G.-M., Choi H. Y., Cho S.-G. - The role of reactive oxygen species (ROS) in the biological activities of metallic nanoparticles, Int. J. Mol. Sci. **18** (1) (2017) 120. https://doi.org/10.3390/ijms18010120.
7. Sengul A. B., Asmatulu E. - Toxicity of metal and metal oxide nanoparticles: a review, Environ. Chem. Lett. **18** (5) (2020) 1659-1683. https://doi.org/10.1007/s10311-020-01033-6.
8. Tolaymat T., El Badawy A., Genaidy A., Abdelraheem W., Sequeira R. - Analysis of metallic and metal oxide nanomaterial environmental emissions, J. Clean. Prod. **143** (2017) 401-412. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.094.
9. Baig N., Kammakakam I., Falath W. - Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges, J. Hazard. Mater. Adv. **2** (6) (2021) 1821-1871. https://doi.org/10.1039/D0MA00807A.
10. Arfin T., Mohammad F., Yusof N. A. - Applications of polystyrene and its role as a base in industrial chemistry, Polystyrene: synthesis, characteristics and applications. Nova Science Publishers, New York. (2015) 269-280.
11. Ashong G. W., Darko C. E., Pappoe E., Ababio B. A., Ansah E. E. K. - Exploration of the phytochemical evaluation, chemical profile, and antimicrobial activities of cashew nut shell oil, a potential medicinal plant for various applications, Pharmacological Research-Natural Products. (2025) 100291. https://doi.org/10.1016/j.prenap.2025.100291.
12. Tenover F. C.- Antibiotic Susceptibility Testing*;* Schaechter, M., Ed.; Academic Press: Oxford (2009) 67-77. https://doi.org/10.1016/B978-012373944-5.00239-X.
13. Dang X., Du Y., Wang X., Liu X., Yu Z. - New indoleacetic acid-functionalized soluble oxidized starch-based nonionic biopolymers as natural antibacterial materials, Int. J. Biol. Macromol. **242** (2023) 125071. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125071.
14. Shrivastava A.- 2 - Polymerization*;* Shrivastava, A., Ed.; William Andrew Publishing (2018) 17-48. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39500-7.00002-2.

15. Zhachenkov S. V., Gritskova I. A., Levachev S. M., Lobanova N. A. - Features of the emulsion polymerisation of styrene with a low monomer content in the reaction system, International Polymer Science and Technology. **40** (2) (2013) 9-14. https://doi.org/10.1177/0307174X130400020.
16. Lombardini M., Chiesa M., Scribante A., Colombo M., Poggio C. - Influence of polymerization time and depth of cure of resin composites determined by Vickers hardness, Dent. Res. J. **9** (6) (2012) 735.
17. Olmos D., Martín E. V., González-Benito J. - New molecular-scale information on polystyrene dynamics in PS and PS–BaTiO 3 composites from FTIR spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys. **16** (44) (2014) 24339-24349. https://doi.org/10.1039/C4CP03516J.
18. Furtado L. B., Nascimento R. C., Seidl P. R., Guimarães M. J. O. C., Costa L. M., Rocha J. C., Ponciano J. A. C. - Eco-friendly corrosion inhibitors based on Cashew nut shell liquid (CNSL) for acidizing fluids, J. Mol. Liq. **284** (2019) 393-404. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.083.
19. Zafar F., Khan S., Mondal A. H., Sharmin E., Rizwanul Haq Q. M., Nishat N. - Application of FTIR-ATR spectroscopy to confirm the microwave assisted synthesis and curing of Cashew nut shell liquid derived nanostructured materials, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. **228** (2020) 117732. https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117732.
20. Mahanta G. K., Joardar H. - Study on the impact of bio waste cashew nut shell powder in the polyvinyl alcohol bio films, Waste Biomass Valorization. **15** (11) (2024) 6453-6463. https://doi.org/10.1007/s12649-024-02576-3.
21. Bae J.-Y., Seo Y.-H., Oh S.-W. - Antibacterial activities of polyphenols against foodborne pathogens and their application as antibacterial agents, Food Sci. Biotechnol. **31** (8) (2022) 985-997. https://doi.org/10.1007/s10068-022-01058-3.
22. Papuc C., Goran G. V., Predescu C. N., Nicorescu V., Stefan G. - Plant polyphenols as antioxidant and antibacterial agents for shelf-life extension of meat and meat products: Classification, structures, sources, and action mechanisms, Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. **16** (6) (2017) 1243-1268. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12298.
23. Pin J.-M., Soltani I., Negrier K., Lee P. C. - Recyclability of Post-Consumer Polystyrene at Pilot Scale: Comparison of Mechanical and Solvent-Based Recycling Approaches, *Polymers*. 2023. **15** (24) (2023). https://doi.org/10.3390/polym15244714.
24. Yan J., Cheng W., Ding C., Qiu Z., Lu X., Li X. - Research on the Stability and Response of Food Packaging Polystyrene Resin Materials to γ-ray Irradiation, ACS omega. **9** (37) (2024) 38668-38677. https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04407.

DOI: 10.15625/vap.2025.0149

Chemical Constituents of the Seeds of *Amomum longiligulare*

Nguyen Huu Toan Phan[1], Pham Van Huyen[1], Tran Thi Ngoc Hanh[1], Nguyen Huu Huong Duyen[1], Nguyen Thi Dieu Thuan[1], Nguyen Hoai Nam[2], Nguyen Xuan Cuong[2], Nguyen Thi Thu Hien[1,*]

[1]*Institute of Life sciences, Vietnam Academy of Science and Technology (VAST), 116 Xo Viet Nghe Tinh, Langbiang – Dalat ward, Lam Dong*
[2]*Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology (VAST), 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do ward, Hanoi*

[*]Emails: *ntthien@ils.vast.vn*

Abstract. *Amomum longiligulare* T.L.Wu, a recognized species within the Amomum genus (Zingiberaceae family), is valued both as a traditional medicinal herb with therapeutic potential and as a common spice. Seven secondary metabolites were successfully isolated from the methanolic extract derived from A. longiligulare seeds harvested in Dak Lak Province, employing several standard chromatographic methodologies. These compounds were identified as (1*R*,2*S*,4*S*,5*R*)-angelicoidenol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**1**), (1*S*,2*S*,4*R*,6*S*)-bornane-2,6-diol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**2**), (1*R*,2*S*,4*R*,7*S*)-vicodiol 9-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**3**), (+)-pinoresinol (**4**), quercitrin (**5**), epicatechin (**6**), and (+)-catechin (**7**). The structures of isolates were rigorously determined via extensive spectroscopic analysis, including NMR and MS techniques, and subsequently validated by comparison with published spectral data. Significantly, compounds (**2**, **3**, **4**, and **7**) represent the first isolation reports from this specific plant species.

Keywords: Amomum longiligulare, NMR, MS.

1. INTRODUCTION

The genus *Amomum* (family Zingiberaceae) consists of approximately 150 species, exhibiting a widespread distribution across tropical and subtropical environments in regions such as Africa, Asia, Australia, and the Pacific Islands [1]. Within Vietnam, research has identified approximately 30 species belonging to this genus [2]. These plants have long been appreciated both for their medicinal properties and their roles in culinary traditions. Phytochemical investigations have been conducted on several *Amomun* species, including *A. villosum* [3, 4], *A. xanthioides* [5], *A. maximum* [6], *A. uliginosum* [7], *A. muricarpum*, *A. tsaoko* [6, 8], *A. subulatum* [9], and *A. aculeatum* [10], leading to the isolation of a wide range of chemical constituents [1]. Essential oils are considered principal components found in *Amomum* species. Furthermore, phytochemical studies have revealed over 160 non-volatile secondary metabolites, including terpenoids, diarylheptanoids, and flavonoids. Numerous compounds isolated from this genus display notable biological functions, such as anti-inflammatory, gastroprotective, hepatoprotective, and antimalarial properties [4, 6, 11, 12].

Amomum longiligulare, locally known in Vietnam as Sa Nhân Tím, is regarded a valuable medicinal species. In Vietnam, China, and Taiwan, the fruits are extensively employed as a culinary spice. Beyond their culinary role, *A. longiligulare* fruits are also incorporated into traditional herbal formulations such as Than Khuong Tan liquid extract, Huong Sa Luc Quan Tu Thang pills, Dai Trang Hoan Ba Giang pills, which are commonly used to treat chronic colitis and enhance digestive function.

Studies on fruits of *A. longiligulare* have revealed several major constituents in the essential oils, including camphor, bornyl acetate, *β*-caryophyllene, bicyclogermacrene humulene epoxide II, camphene, and *α*-pinene [11, 12]. In addition to these volatile compounds, non-volatile constituents such as flavonoids, terpenoids, diarylheptanoids, phenolics, saponins, as well as various vitamins and minerals, have also been reported [13].

In this study, seven compounds were isolated and structurally characterized from *A. longiligulare* collected in Dak Lak Province, Vietnam. The identified compounds were (1*R*,2*S*,4*S*,5*R*)-angelicoidenol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**1**), (1*S*,2*S*,4*R*,6*S*)-bornane-2,6-diol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**2**), (1*R*,2*S*,4*R*,7*S*)-vicodiol 9-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**3**), (+)-pinoresinol (**4**), quercitrin (**5**), epicatechin (**6**), and (+)-catechin (**7**). Among these, compounds **2**, **3**, **4**, and **7** are newly reported from *A. longiligulare***.**

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. General Experimental Procedures

Chromatographic separations utilized silica gel 60 (230-400 mesh, Merck), reversed-phase silica gel RP-18 (100 Å, Fluka, Switzerland), and Sephadex LH-20 (GE Healthcare, Sweden) as stationary phases for column chromatography (CC). TLC was performed on pre-coated silica gel 60 F_{254} (Merck, 1.05554.0001) and RP-18 F_{254S} (1.15685.0001, Merck) aluminium plates. Spot detection was performed under UV light at wavelengths of 254 and 365 nm, followed by visualization using a 1% vanillin-sulphuric acid reagent, and heating for 3-5 minutes. The NMR data (^{1}H at 500 MHz, ^{13}C at 125 MHz) were recorded on a Bruker AVANCE III HD spectrometer (Bruker, Billerica, MA, USA) using tetramethylsilane (TMS) as the internal reference. [α]ᴅ was obtained on a JASCO DIP-1000 KUY polarimeter. ESI-MS data was acquired using an Agilent 1100 LC/MS system.

2.2. Plant Material

The seeds of *A. longiligulare* were collected in Dak Lak province, Vietnam, in May 2020. The voucher specimen (SN) was identified by Dr. Nong Van Duy, Life sciences Institute and deposited in the Herbarium of Life sciences Institute, Vietnam Academy of Science and Technology.

2.3. Extraction and Isolation

After collection, the *A. longiligulare* seeds were cleaned, oven-dried at 50°C, and pulverized. The powdered material was subjected to sequential extraction (three times) with methanol aided by ultrasonication. The methanolic extracts were pooled and concentrated under vacuum, providing a crude residue (1.0 kg). This residue was dissolved in water and subsequently partitioned against *n*-hexane (H) and dichloromethane (D), affording an *n*-hexane fraction (130.0 g), a dichloromethane fraction (20.0 g), a water layer, and an insoluble residue.

Fractions H and D (150.0 g) were combined then subjected to silica gel column chromatography (CC) eluted with a gradient of *n*-hexane:acetone (100:0 to 0:100, v/v), to afford four subfractions, D1–D4. Subfraction D4 (2.0 g) was further separated by reversed-phase C18 column chromatography (RP-C18 CC) using methanol–water (1:1, v/v) as the eluent, affording six fractions (D4A–D4F). Subfraction D4D (300 mg) was subsequently purified by silica gel CC with *n*-hexane–acetone (2:1, v/v), followed by RP-C18 CC (methanol–water, 1:1, v/v) and Sephadex LH-20 CC, to give compound **4** (4 mg). Subfraction D5 (7.0 g) was fractionated by RP-C18 CC with a methanol:water gradient (0:100 → 100:0, v/v) into five fractions (D5A–D5E). Fraction D5A (80 mg) was purified by silica gel CC (dichloromethane–methanol–water, 5:1:0.1, v/v) and RP-C18 CC (methanol–water, 1:3, v/v) to give compound **2** (4 mg). Fraction D5C (120 mg) was separated by silica gel CC (dichloromethane–methanol–water, 4.5:1:0.1, v/v) into two subfractions (D5C1 and D5C2). Further purification of D5C1 (15 mg) by RP-C18 CC (methanol–water, 1:3, v/v) afforded compound **3** (3 mg).

The aqueous layer was fractionated on a Diaion HP-20 column using a methanol–water gradient (0:100 → 100:0, v/v), yielding three fractions (W1–W3). Fraction W2 (20 g) was purified by RP-C18 CC (methanol–water, 100:0 → 0:100, v/v) to give three fractions (W2A-W2C). Further purification of W2A (1.7 g) by silica gel CC (dichloromethane–methanol–water, 5:1:0.1, v/v), followed by RP-C18 CC (methanol–water, 1:1, v/v), afforded compound **1** (3 mg). Fraction W3 (4.5 g) was separated by RP-C18 CC (methanol–water) into W3A and W3B. Fraction W3A (800 mg) was purified by silica gel CC (dichloromethane–methanol–water, 5:1:0.1, v/v) to give W3A1 and W3A2. Further purification of W3A1 (20 mg) by RP-C18

CC (methanol–water, 1:1, v/v) yielded compound **5** (3 mg). Similarly, W3B (300 mg) was separated into W3B1 and W3B2 on silica gel CC (dichloromethane–methanol–water, 5:1:0.1, v/v). Purification of W3B1 (20 mg) and W3B2 (50 mg) by RP-C18 CC (methanol–water, 1:1, v/v) afforded compounds **6** (5 mg) and **7** (10 mg), respectively.

(1*R*,2*S*,4*S*,5*R*)-angelicoidenol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**1**): White amorphous powder, $[\alpha]_D^{23}$ +7° (c = 2.0, MeOH). ESI-MS *m/z* 333 $[M+H]^+$, 355 $[M+Na]^+$, molecular formula $C_{16}H_{28}O_7$. ^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD) and ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): Table 1.

(1*S*,2*S*,4*R*,6*S*)-bornane-2,6-diol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside (2): White amorphous powder, $[\alpha]_D^{23}$ +9° (c = 0.8, MeOH). ESI-MS *m/z* 333 $[M+H]^+$, 355 $[M+Na]^+$, molecular formula $C_{16}H_{28}O_7$. ^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD) and ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): Table 1.

(1*R*,2*S*,4*R*,7*S*)-vicodiol 9-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**3**): White amorphous powder, $[\alpha]_D^{23}$ +9° (c = 0.8, MeOH). ESI-MS *m/z* 333 $[M+H]^+$, 355 $[M+Na]^+$, molecular formula $C_{16}H_{28}O_7$. ^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD) and ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): Table 1.

(+)-pinoresinol (**4**): White amorphous solid, $[\alpha]_D^{25}$ +70° (c = 0.1, MeOH). ESI-MS *m/z* 359 $[M+H]^+$, molecular formula $C_{20}H_{22}O_6$. CD (MeOH) λ_{max} ($\Delta\varepsilon$): 205 (+2,11), 228 (+0,33), 284 (+0,18) nm. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 6.90 (br s, H-2'/H-2", 2H), 6.88 (d, *J* = 8.0 Hz, H-5'/H-5", 2H), 6.81 (dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6'/H-6", 2H), 4.73 (d, *J* = 4.5 Hz, H-2/H-6, 2H), 4.24 (dd, *J* = 9.5, 7.0 Hz, H_a-4/H_a-8, 2H), 3.91 (s, H-5', H-5", 6H), 3.88 (dd, *J* = 9.5, 4.0 Hz, H_b-4/H_b-8, 2H), 3.10 (br s, H-1, H-5, 2H). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 54.2 (C-1/C-5), 85.9 (C-2/C-6), 71.7 (C-4/C-8), 133.0 (C-1'/C-1"), 108.6 (C-2'/C-2"), 146.7 (C-3'/C-3"), 145.3 (C-4'/C-4"), 114.3 (C-5'/C-5"), 119.0 (C-6'/C-6"), 56.0 (C-5'/C-5").

Quercitrin (**5**): Yellow amorphous powder, ESI-MS *m/z* 449 $[M+H]^+$, 447 $[M-H]^-$, molecular formula $C_{21}H_{20}O_{11}$. ^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD): 7.35 (d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.32 (dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.93 (d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.39 (d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.22 (d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.37 (d, *J* = 1.5 Hz, H-1"), 4.24 (dd, *J* = 3.5, 1.5 Hz, H-2"), 3.76 (dd, *J* = 9.5, 3.5 Hz, H-3"), 3.43 (m, H-5"), 3.35 (m, H-4"), 0.96 (d, *J* = 6.0 Hz, H-6", 3H). ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): 179.7 (C-4), 165.9 (C-7), 163.2 (C-5), 159.3 (C-9), 158.6 (C-2), 149.8 (C-4'), 146.4 (C-3'), 136.3 (C-3), 123.0 (C-1'), 122.9 (C-6'), 117.0 (C-2'), 116.4 (C-5'), 105.9 (C-10), 103.6 (C-1"), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 73.3 (C-4"), 72.3 (C-3"), 72.0 (C-5"), 71.9 (C-2"), 17.7 (C-6").

Epicatechin (**6**): Light-yellow powder, ESI-MS *m/z* 291 $[M+H]^+$, 289 $[M-H]^-$, molecular formula $C_{15}H_{14}O_6$. ^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD): 7.00 (d, *J* = 1.5 Hz, H-2'), 6.82 (dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.78 (d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 5.97 (d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.94 (d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 4.85 (br t, H-2), 4.20 (m, H-3), 2.88 (dd, *J* = 16.5, 4.5 Hz, H_a-4), 2.76 (dd, *J* = 16.5, 3.0 Hz, H_b-4). ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD, δ (ppm)): 157.9 (C-5), 96.4 (C-6), 157.6 (C-7), 157.3 (C-9), 145.9 (C-3'), 145.7 (C-4'), 132.2 (C-1'), 119.4 (C-6'), 115.9 (C-5'), 115.3 (C-2'), 100.1 (C-10), 95.1 (C-8), 79.8 (C-2), 67.4 (C-3), 29.3 (C-4).

(+)-catechin (7): Light-yellow powder, ESI-MS *m/z* 291 $[M+H]^+$, 289 $[M-H]^-$, molecular formula $C_{15}H_{14}O_6$. ^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD): 6.86 (d, *J* = 1.5 Hz, H-2'), 6.78 (d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.74 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, H-6'), 5.96 (d, *J* = 2.5 Hz, H-6), 5.88 (d, *J* = 2.5, H-8), 4.59 (d, *J* = 7.5 Hz, H-2), 4.00 (m, H-3), 2.86 (dd, *J* = 16.0, 5.5, H_a-4), 2.53 (dd, *J* = 16.0, 8.0 Hz, H_b-4). ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): 157.7 (C-7), 157.5 (C-9), 156.9 (C-5), 146.2 (C-4'), 146.1 (C-3'), 132.1 (C-1'), 120.0 (C-6'), 116.0 (C-5'), 115.2 (C-2'), 100.8 (C-10), 96.3 (C-6), 95.5 (C-8), 82.8 (C-2), 68.7 (C-3), 28.5 (C-4).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Compound **1** was isolated as a white amorphous powder. The molecular formula was determined to be $C_{16}H_{28}O_7$ based on the ESI-MS spectrum, which showed peaks at *m/z* 333 $[M+H]^+$ and 355 $[M+Na]^+$. The ^{1}H NMR spectrum revealed characteristic signals of a monoterpenoid skeleton, including three singlet methyl signals at δ_H 1.09, 0.98, and 0.88, and an anomeric proton signal at δ_H 4.27 (d, *J* = 7.5 Hz) with *β*-configuration. The ^{13}C NMR spectra revealed 16 carbon signals, including one quaternary carbon, three methine carbons, two methylene carbons, and three methyl groups. The carbon signals specifically characteristic of a *β*-D-glucopyranosyl unit were observed at δ_C 102.9 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.7 (C-4'), 77.8 (C-5'), and 62.8 (C-6'). Base on the NMR spectroscopic data, it was supported that **1** is a monoterpenoid glycoside. The HMBC spectrum showed a key long-range correlation between C-2 (δ_C 86.1)

and the anomeric proton H-1', which successfully established the glycosidic linkage at C-2. Additional HMBC correlations showed a hydroxyl group at C-5, allowing the planar structure of **1** to be elucidated. Comparative NMR data analysis with those of (+)-angelicoidenol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside and (−)-angelicoidenol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside [5] revealed that the distinguishing features between these two enantiomers are at C-1' and C-2. The spectroscopic data of **1** were found to be in full agreement with those reported for (+)-angelicoidenol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside. Thefore, compound **1** was unequivocally identified as (+)-angelicoidenol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside. This compound has been previously isolated from species *A. xanthiodes* and its absolute configuration is established as (1*R*,2*S*,4*S*,5*R*)-angelicoidenol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside [5].

Compound **2** was isolated as a white amorphous powder. The ESI-MS spectrum exhibited characteristic ion peak at *m/z* 333 $[M+H]^+$ and 355 $[M+Na]^+$, supporting the molecular formula $C_{16}H_{28}O_7$. NMR spectroscopic analysis indicated that compound **2** is a monoterpenoid glucoside structurally related to compound **1**. The structural relationship between **2** and **1** involves a difference in the position of the hydroxyl substituent on the aglycone. While compound **1** has the hydroxyl group located at C-5, the initial description of compound **2** suggested the hydroxyl group positioned at C-6 of the aglycone. However, further structural confirmation provided by HMBC correlations established the actual definitive linkage positions. A key long-range correlation was observed between the anomeric proton H-1' and C-2 (δ_C 86.1), establishing the attachment of the glucose moiety at C-2. Additional correlations observed in the HMBC spectrum, specifically from H-10 to C-1, C-2, C-6 (δ_C 71.7), and C-7 (δ_C 48.4) confirmed that the hydroxyl group is positioned at C-6. The NMR data of compound **2** were compared with those reported for the two enantiomers of bornane-2,6-diol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside: (1*R*,2*R*,4*S*,6*R*)-bornane-2,6-diol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside and (1*S*,2*S*,4*R*,6*S*)-bornane-2,6-diol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside. These compounds were previously isolated from *A. xanthiodes* [5]. This comparison revealed that the stereochemical differences between these two enantiomers occur at C-2, C-3, and C-1'. Based on spectral comparison, the data for compound **2** corresponded well with those of (1*S*,2*S*,4*R*,6*S*)-bornane-2,6-diol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside. Therefore, compound **2** was unequivocally identified as (1*S*,2*S*,4*R*,6*S*)-bornane-2,6-diol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside.

Compound **3** was obtained as a white amorphous powder. The ESI-MS spectrum confirmed the molecular formula $C_{16}H_{28}O_7$, showing ion peaks at *m/z* 333 $[M+H]^+$ and *m/z* 355 $[M+Na]^+$. The NMR analysis indicated that compound **3** is a monoterpenoid glucoside, structurally analogous to compounds **1** and **2**. It was determined that in compound **3**, the glucose unit is attached at C-9 (δ_C 73.6) and the hydroxyl group is positioned at C-2 of the aglycone (δ_C 77.6). Comparative analysis of the spectroscopic data of compound **3** with those previously reported for (1*R*,2*S*,4*R*,7*S*)-vicodiol 9-*O*-*β*-D-glucopyranoside [5] showed complete agreement in all NMR signals, leading to its confirmed identification. Therefore, compound **3** was identified as (1*R*,2*S*,4*R*,7*S*)-vicodiol 9-*O*-*β*-D-glucopyranoside.

Compound **4** was isolated as a white amorphous solid. The ESI-MS spectrum showed ion peaks at *m/z* 359 $[M+H]^+$ supporting the molecular formula $C_{20}H_{22}O_6$. Analysis of the spectroscopic data suggested that compound **4** belongs to the lignan class. The ^{1}H NMR spectrum displayed characteristic aromatic proton signals indicative of two symmetrical ABX spin systems at δ_H 6.90 (br s, H-2' and H-2", 2H), 6.88 (d, J = 8.0 Hz, H-5' and H-5", 2H), and 6.81 (d, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6' and H-6", 2H). Additionally, signals corresponding to two symmetrical methoxy groups were observed at δ_H 3.91 (6H, s). Further structural details were revealed by the ^{13}C NMR and HSQC spectra, which indicated the presence of 10 symmetrical pairs of carbon signals, characteristic of two 1,3,4-trisubstituted aromatic rings. The core bicyclic tetrahydrofuran structure was supported by the observation of a pair of oxymethylene carbons at δ_C 71.7 (C-4 and C-8), a pair of oxymethine carbons at δ_C 85.9 (C-2 and C-6), and a pair of methine carbons at δ_C 54.2 (C-1 and C-5). The structure was further corroborated by long-range correlations observed in the HMBC spectrum. Subsequent comparison of the ^{1}H and ^{13}C NMR data of compound **4** with those of pinoresinol [14] showed complete agreement. Consequently, compound **4** was unequivocally identified as pinoresinol, specifically confirmed as (+)-pinoresinol.

Compound **5**, one of seven secondary metabolites isolated from the seeds of *A. longiligulare*, was obtained as a yellow powder. Mass spectrometry indicated the molecular formula $C_{21}H_{20}O_{11}$, based on ion peaks at *m/z* 449 $[M+H]^+$ and 447 $[M-H]^-$. The ^{1}H NMR spectrum revealed the proton pattern of the

flavonoid aglycone. An ABX-type aromatic ring system was observed, consistent with a 1,3,4-trisubstituted pattern. Key proton signals included H-2' at δ_H 7.35 (d, J = 2.0 Hz), H-5' at δ_H 6.93 (d, J = 8.0 Hz), and H-6' at δ_H 7.32 (dd, J = 8.0,2.0 Hz). Two meta-coupled protons were present at δ_H 6.22 (d, J = 2.0 Hz, H-6) and δ_H 6.39 (d, J = 2.0 Hz, H-8). Additionally, the presence of a sugar moiety was confirmed by the anomeric proton signal at δ_H 5.37 (d, J = 1.5 Hz, H-1"). The ^{13}C NMR spectrum corroborated these findings. Characteristic signals for C-8 (δ_C 94.7) and C-6 (δ_C 99.9) in Ring A indicated substitution at positions C-5 and C-7. The B-ring confirmed the 1,3,4-substitution pattern, with signals including C-1' (δ_C 123.0), C-3' (δ_C 146.4), and C-4' (δ_C 149.8). The presence of C-2 (δ_C 158.6), C-3 (δ_C 136.3), and C-4 (δ_C 179.7) further supported the flavonol structure. The sugar unit was idenified as α-L-rhamnose, based on key charateristic signals of the anomeric carbon C-1" at δ_C 103.6, the C-6" methyl group at δ_H 0.96 (d, J = 6.0 Hz), corresponding to the carbon signal at δ_C 17.7, other sugar carbons at δ_C 71.9 (C-2"), 72.2 (C-3"), 73.3 (C-4"), and 72.0 (C-5") and the small coupling constant of the anomeric proton H-1" (d, J = 1.5 Hz). The point of attachment was confirmed by an HMBC correlation between the anomeric proton (H-1") and carbon C-3 δ_C 136.3), confirming the sugar moiety is attached at the C-3 position of the flavonoid aglycone. Based on the complete spectral analysis and subsequent comparison with literature data [15], compound **5** was identified as quercitrin.

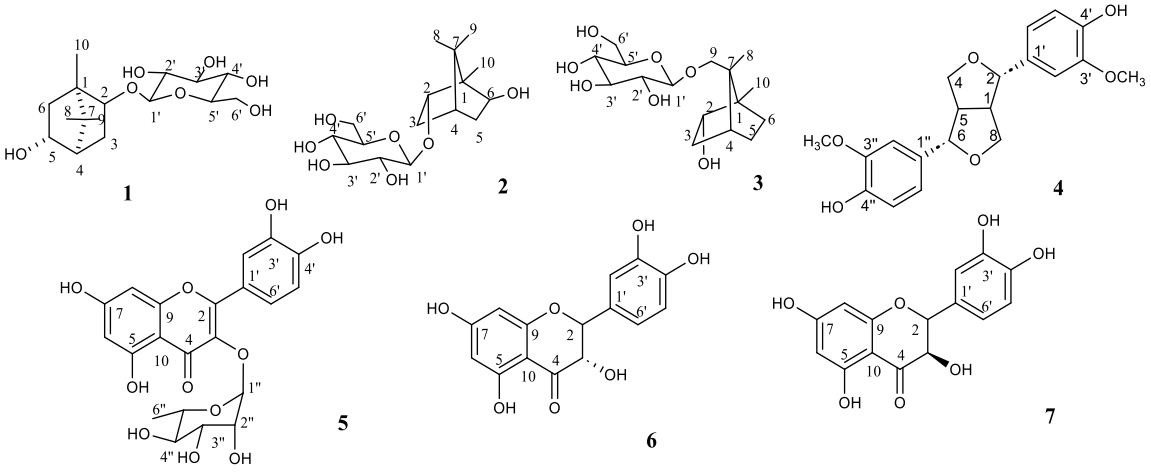


Figure 1. The structure of compounds **1-7**.

Compound **6** was isolated as a light-yellow powder. Mass spectrometric analysis confirmed the molecular formula $C_{15}H_{14}O_6$, exhibiting ion peaks at *m/z* 291 M+H]+ and 289 [M-H]- in the ESI-MS spectrum. The ^{1}H NMR spectrum revealed proton signals characteristic of a flavonoid structure. The two meta-coupled protons in ring A were observed at δ_H 5.97 (d, J = 2.0 Hz, H-6) and δ_H 5.94 (d, J = 2.0 Hz, H-8). Signals confirmed a ring B, appearing at δ_H 7.00 (d, J = 1.5 Hz, H-2'), 6.78 (d, J = 8.0 Hz, H-5'), and 6.82 (dd, J = 8.0,2.0 Hz, H-6'). Signals for the aliphatic core included a methine proton at δ_H 4.85 (br t, H-2), which showed a small coupling constant, and another methine at δ_H 4.20 (m, H-3). Two non-equivalent methylene protons were seen at δ_H 2.88 (dd, J = 16.5, 4.5, Hz, H_a-4) and 2.76 (dd, J = 16.5, 3.0 Hz, H_b-4). The ^{13}C NMR spectrum showed signals for 15 carbon atoms, including two methine carbons characteristic of a 3-hydroxyflavan skeleton at δ_C 79.8 (C-2) and 67.4 (C-3). DEPT experiments further specified the molecular composition, indicating the presence of one methylene group, seven methine carbons, and six quaternary carbons. Comparison of the NMR data of compound **6** with those reported for epicatechin [16] showed a complete match. Therefore, compound **6** was conclusively identified as epicatechin.

Compound **7** was isolated as a light-yellow powder. The ESI-MS spectrum showed a molecular ion peak at *m/z* 291 $[M+H]^+$, and the molecular formula was consequently deduced to be $C_{15}H_{14}O_6$. The ^{1}H NMR and ^{13}C NMR spectra of compound **7** exhibited patterns that were similar to those of compound **6** (epicatechin), confirming its flavan-3-ol structure. However, a key difference was observed at the C-2 position. In the ^{13}C NMR spectrum, the signal for C-2 appeared further downfield at δ_C 82.8. The corresponding proton in the ^{1}H NMR spectrum resonated at δ_H 4.59 (d, J = 7.5 Hz, H-2). This specific NMR pattern (C-2 shift and the large coupling constant) is characteristic of a 2,3-*trans* configuration, which

contrasts sharply with the 2,3-*cis* configuration determined for compound **6**. Based on these spectral data, comparison with reported spectral data for (+)-catechin [16] confirmed a complete match. Therefore, compound **7** was conclusively identified as (+)-catechin.

Table 1. The NMR data of compounds **1**-**3**.

C	1		2		3	
	δ_C[a,b]	δ_H[a,c] mult.(*J*= Hz)	δ_C[a,b]	δ_H[a,c] mult. (*J*= Hz)	δ_C[a,b]	δ_H[a,c] mult. (*J*=Hz)
1	51.5	-	54.3		53.6	
2	86.1	3.85 m	86.1	3.96 dd (10.0, 3.5)	77.6	4.05 m
3	36.0	1.12 dd (14.5, 3.5) 2.27 m	37.6	1.17 dd (13.5, 3.5) 2.24 m	39.0	1.02 m/2.31m
4	53.7	1.68 d (5.0)	46.0	1.67 t (4.5)	43.5	1.99m
5	75.9	3.85 m	41.2	1.76 m/1.85 m	29.2	1.27m/1.75m
6	39.7	1.33 dd (13.5, 4.0) 2.51 dd (13.5, 8.0)	71.7	4.37 dd (8.0, 4.0)	27.5	1.22m/2.02m
7	48.2	-	48.4	-	51.4	-
8	20.3	0.88 s	21.6	1.03 s	15.2	1.05 s
9	21.2	1.09 s	20.3	0.87 s	73.6	3.52 d (10.0) 3.84 d (10.0)
10	13.7	0.98 s	10.2	1.03 s	14.5	0.92 s
1'	106.3	4.27 d (7.5)	105.8	4.29 d (8.0)	105.0	4.22 d (8.0)
2'	75.6	3.17 dd (9.0, 7.5)	75.5	3.20 dd (9.0, 8.0)	75.2	3.19 dd (9.0, 8.0)
3'	78.6	3.35 t (9.0)	78.1	3.35 t (9.0)	78.2	3.36 t (9.0)
4'	72.0	3.30 t (9.0)	71.7	3.30 m	71.8	3.30 m
5'	78.4	3.24 m	77.8	3.24 m	77.9	3.27 m
6'	63.0	3.68 dd (12.0, 5.5) 3.87 dd (12.0, 2.0)	62.8	3.67 dd (11.5, 5.5) 3.85 dd (11.5, 2.0)	62.8	3.69 dd (12.0, 5.5) 3.89 dd (12.0, 2.0)

Measured in [a]CD_3OD, [b]125 MHz, [c]500 MHz.

4. CONCLUSIONS

In this study, seven compounds were isolated from the methanol extract of the seeds of *A. longiligulare* collected in Dak Lak province, Vietnam, using various chromatographic techniques. The identified compounds include (1*R*,2*S*,4*S*,5*R*)-angelicoidenol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**1**), (1*S*,2*S*,4*R*,6*S*)-bornane-2,6-diol 2-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**2**), (1*R*,2*S*,4*R*,7*S*)-vicodiol 9-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**3**), (+)-pinoresinol (**4**), quercitrin (**5**), epicatechin (**6**), and (+)-catechin (**7**). The structures of these compounds were elucidated based on extensive spectroscopic analyses, including NMR and MS methods. mass spectrometry. The final structures were confirmed by comparison with previously reported data. The isolation of compounds **2**, **3**, **4**, and **7** marks the first time these specific compounds have been reported from the plant *A. longiligulare*.

Acknowledgements: This work was financially supported by the Vietnam national project of the Tay Nguyen 3 Program in the period 2016-2020 (code: TN18/C09).

REFERENCES

1. Cai R., Yue X., Wang Y., Yang Y., Sun D., Li H., and Chen L. - Chemistry and bioactivity of plants from the genus *Amomum*, J. Ethnopharmacol. **281** (2021) 114563. https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.114563.
2. Binh N. Q. - A taxonomic study of the Ginger family (Zingiberaceae) in Vietnam, Ph.D. Dissertation in Biology, Institute of Ecology and Biological Resources (2011).

3. Feng L., Wang Z., Lei Z., Zhang X., Zhai B., Sun J., Guo D., Wang D., Luan F., Zou J., and Shi Y. - *Amomum villosum* Lour.: An insight into ethnopharmacological, phytochemical, and pharmacological overview, J. Ethnopharmacol. **335** (2024) 118615. https://doi.org/10.1016/j.jep.2024.118615.
4. Xu Y., Sun D., Xiong L., Zhang Z., Li Y., Liu K., Li H., and Chen L. - Phenolics and terpenoids with good anti-inflammatory activity from the fruits of *Amomum villosum* and the anti-inflammatory mechanism of active diterpene, Bioorg. Chem. **145** (2024) 107190. https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2024.107190.
5. Kitajima J. and Ishikawa T. - Water-Soluble Constituents of Amomum Seed, Chem. Pharm. Bull. **51** (7) (2003) 890-893. https://doi.org/10.1248/cpb.51.890.
6. Huong L. T., Dai D. N., Thang T. D., Bach T. T., and Ogunwande I. A. - Volatile constituents of *Amomum maximum* Roxb and *Amomum microcarpum* C. F. Liang & D. Fang: two Zingiberaceae grown in Vietnam, Nat. Prod. Res. **29** (15) (2015) 1469-1472. https://doi.org/10.1080/14786419.2014.1003064.
7. Chate W. and Nuntawong N. - Diterpenes and kawalactone from the rhizomes of *Amomum uliginosum* J.Koenig, Biochem. Syst. Ecol. **63** (2015) 34-37. https://doi.org/10.1016/j.bse.2015.09.019.
8. Hong S. S., Lee J. H., Choi Y.-H., Jeong W., Ahn E.-K., Lym S. H., and Oh J. S. - Amotsaokonal A–C, benzaldehyde and cycloterpenal from *Amomum tsao-ko*, Tetrahedron Lett. **56** (48) (2015) 6681-6684. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.10.045.
9. Kumar G., Chauhan B., and Ali M. - New alkadiene, benzyl linolenate and lawsone arabinosyl ester from the fruits of *Amomum subulatum* Roxb, J. Saudi Chem. Soc. **20** (2016) S476-S479. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.02.001.
10. Salim A. A., Su B.-N., Chai H.-B., Riswan S., Kardono L. B. S., Ruskandi A., Farnsworth N. R., Swanson S. M., and Douglas Kinghorn A. - Dioxadispiroketal compounds and a potential acyclic precursor from *Amomum aculeatum*, Tetrahedron Lett. **48** (10) (2007) 1849-1853. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.01.017.
11. Chau L. T. M., Thang T. D., Huong L. T., and Ogunwande I. A. - Constituents of Essential Oils from *Amomum longiligulare* from Vietnam, Chem. Nat. Comp. **51** (6) (2015) 1181-1183. https://doi.org/10.1007/s10600-015-1525-z.
12. Hung N. and Toan N. H. - Chemical constituents and antibacterial activity of essential oils in *Amomum longiligulare* from Vietnam, Proceedings on Applied Botany, Genetics and Breeding. **183** (3) (2022) 59-65.
13. Vien D. T. H. - Study on certain non-volatile chemical constituents and trace elements of Vietnamese Amomum (*Amomum longiligulare* T.L.Wu), Doctoral dissertation, Hanoi University of Science and Technology (2001).
14. Tsukamoto H., Hisada S., and Nishibe S. - Lignans from bark of *Fraxinus mandshurica* var. japonica and *F. japonica*, Chem. Pharm. Bull. **32** (11) (1984) 4482-4489. https://doi.org/10.1248/cpb.32.4482.
15. Utari F., Itam A., Syafrizayanti S., Putri W. H., Ninomiya M., Koketsu M., Tanaka K., and Efdi M. - Isolation of flavonol rhamnosides from *Pometia pinnata* leaves and investigation of α-glucosidase inhibitory activity of flavonol derivatives, J. Appl. Pharm. Sci. **9** (8) (2019) 53-65.
16. Cren-Olivé C., Wieruszeski J.-M., Maes E., and Rolando C. - Catechin and epicatechin deprotonation followed by 13C NMR, Tetrahedron Letters. **43** (25) (2002) 4545-4549. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)00745-1.

DOI: 10.15625/vap.2025.0150

Ảnh hưởng của chế phẩm enzyme pectinase đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa

Nguyễn Văn Lợi[1,*], Trần Văn Quy[1], Bùi Phương Thảo[2]

[1]Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 đường Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

[2]Khoa Cảnh sát kinh tế, Học viện Cảnh sát nhân dân, Cổ Nhuế 2, Hà Nội

*Email: *nguyenvanloi@hus.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Ninh Bình là tỉnh có điều kiện tự nhiên thuận lợi để phát triển cây cây dứa. Hiện nay cây dứa được trồng ở nhiều địa phương của tỉnh Ninh Bình [1, 2], với nhiều giống dứa khác nhau, đặc biệt là giống dứa Queen. Trong nghiên cứu này sử dụng giống dứa Queen trồng ở Đồng Giao, tỉnh Ninh Bình, đạt độ chín kỹ thuật khoảng 150-155 ngày kể từ khi đậu quả với điều kiện nhiệt độ môi trường trung bình lớn hơn 20 ^{o}C, khi nhiệt độ môi trường trung bình nhỏ hơn 20 ^{o}C thì thời gian đạt độ chín kỹ thuật kéo dài hơn bình thường từ 10-15 ngày. Giống dứa này có dạng hình trụ, khi chín có màu vàng rơm đậm, vị ngọt, mùi thơm đặc trưng, không có xơ. Quả dứa có trọng lượng khoảng 0,5-0,7 kg, đường kính của quả 2-7 cm, chiều dài quả từ 10-11 cm, quả dứa thường có từ 90-95 mắt và tỷ lệ ăn được khoảng 70-75% [3]. Quả dứa có vị chua ngọt, hương thơm đặc trưng, hàm lượng nước chiếm từ 80- 85%, giàu các chất dinh dưỡng như vitamin, chất khoáng, các chất chống oxy hóa có lợi cho sức khỏe, ngoài ra còn có protein chiếm 0,4%, đường chiếm từ 12-15%, axit hữu cơ chiếm 0,6%, bên cạnh đó còn có chất xơ, chất béo và hợp chất flavonoid. Đặc biệt trong quả dứa còn có enzyme bromelain [4, 5]. Quả dứa có nhiều tác dụng cho sức khoẻ của người sử dụng như tăng cường chức năng miễn dịch, chống lão hoá da, có tác dụng cho thị lực của mắt, thúc đẩy quá trình tiêu hoá thức ăn, phòng ngừa ung thư, ngăn ngừa đột quỵ, giảm xơ vữa động mạch, ổn định huyết áp, chống viêm, có tác dụng giảm ho và giảm cảm lạnh [6]. Mặc dù quả dứa giàu giá trị dinh dưỡng và có nhiều tác dụng như vậy, nhưng đến nay các công trình nghiên cứu ở Việt Nam về chế biến quả dứa vẫn còn hạn chế. Quả dứa ngoài mục đích để ăn tươi, còn được chế biến thành nectar dứa và mứt dứa [7, 8]. Trên thị trường Việt Nam cũng đã xuất hiện đồ uống từ quả dứa, tuy nhiên việc ép quả dứa để thu hồi dịch chủ yếu là ép trực tiếp ngay sau khi gọt vỏ, dẫn tới hiệu suất thu hồi dịch quả dứa chỉ đạt từ 80- 82%, do vẫn còn một lượng lớn dịch nằm trong thành tế bào chưa được tách ra ngoài. Do đó việc bổ sung các chế phẩm enzyme để phá vỡ thành tế bào của quả dứa, nhằm làm tăng hiệu suất thu hồi dịch quả là rất cần thiết, trong bối cảnh hiện nay chưa có sự nghiên cứu nào đầy đủ về vấn đề này. Enzyme pectinase là một nhóm enzyme xúc tác cho quá trình thủy phân pectin, được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp thực phẩm và dược phẩm, đặc biệt là trong công nghiệp sản xuất các loại đồ uống từ trái cây [9]. Việc bổ sung chế phẩm enzyme pectinase có tác dụng phá vỡ thành tế bào của thịt quả dứa, góp phần làm tăng hiệu suất thu hồi dịch quả dứa. Vì vậy, việc nghiên cứu ứng dụng chế phẩm enzyme pectinase để khai thác và thu hồi dịch quả là có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

2. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên vật liệu và dụng cụ, máy móc và thiết bị

2.1.1. Nguyên liệu

Sử dụng giống dứa Queen trồng ở Tam Điệp, tỉnh Ninh Bình, đạt độ chín kỹ thuật khoảng 150-155 ngày kể từ khi đậu quả với điều kiện nhiệt độ môi trường trung bình lớn hơn 20 ^{o}C. Sau khi thu hái các quả dứa này được chứa đựng trong thùng xốp đục lỗ và vận chuyển bằng ô tô đến phòng thí nghiệm để tiến hành khai thác và thu hồi dịch quả.

2.1.2. Vật liệu

Vật liệu được sử dụng trong nghiên cứu này là chế phẩm enzyme pectinase. Chế phẩm enzyme này được sản xuất tại Việt Nam, do Công ty TNHH Dịch vụ Vật tư Khoa học Kỹ thuật T-H-T cung cấp, đảm bảo các tiêu chuẩn chất lượng. Ngoài ra còn sử dụng nước lọc, bánh mì để thanh vị đánh giá chỉ tiêu cảm quan dịch quả dứa.

2.1.3. Dụng cụ, máy móc và thiết bị

Dụng cụ, máy móc và thiết bị sử dụng trong nghiên cứu gồm có máy ép trái cây nhãn hiệu Mes25A0 do hãng Bosch HMH của Trung Quốc. Bên cạnh đó còn sử dụng chiết quang kế ATAGO N-1α của Nhật Bản, thiết bị ly tâm, cân đĩa Nhơn Hòa loại 5 kg, cân phân tích 4 số lẻ (ABT 220-5DNM) của hãng Kern - Đức. Ngoài ra còn sử dụng một số dụng cụ như thước kẹp hiện số, dây lọc inox, pipet, ống đong, ống nghiệm và nhiệt kế.

2.1.4. Địa điểm thực hiện

Thí nghiệm được thực hiện tại Phòng thí nghiệm thuộc Bộ môn Khoa học và Công nghệ thực phẩm, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Quả dứa được lấy mẫu theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 9017:2011. Quả tươi - Phương pháp lấy mẫu trên vườn sản xuất [10]. Quả dứa tươi được rửa sạch, cắt đầu, cắt cuống, gọt vỏ và khoét mắt, bổ làm tư và cắt thành các miếng để làm các thí nghiệm nghiên cứu.

2.2.2. Phương pháp bố trí thí nghiệm

Thí nghiệm 1. Xác định ảnh hưởng của nồng độ chế phẩm enzyme pectinase đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa, các thí nghiệm đều dùng 10 kg quả dứa tươi đã chuẩn bị như mục 2.2.1. Các yếu tố cố định là nhiệt độ thủy phân 38 ^{o}C và thời gian thủy phân là 240 phút. Thí nghiệm được bố trí theo 5 công thức (CT) và được lặp lại 3 lần [11] như sau:

Yếu tố thí nghiệm	Các công thức thí nghiệm				
	CT-1	CT-2	CT-3	CT-4	CT-5
Nồng độ chế phẩm enzyme pectinase so với khối lượng quả dứa sau khi sơ chế (%)	0	0,01	0,02	0,03	0,04

Kết quả nghiên cứu của thí nghiệm 1, đã xác định được nồng độ enzyme phù hợp, để làm cơ sở cho nghiên cứu tiếp theo.

Thí nghiệm 2. Xác định ảnh hưởng của thời gian thủy phân đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa, các thí nghiệm đều dùng 10 kg quả dứa tươi đã chuẩn bị như mục 2.2.1. Các yếu tố cố định gồm có nhiệt độ thủy phân là 38 ^{o}C và nồng độ chế phẩm enzyme pectinase phù hợp đã được xác định ở thí nghiệm 1. Bố trí thí nghiệm theo 5 công thức (CT) và được lặp lại 3 lần [11].

Yếu tố thí nghiệm	Các công thức thí nghiệm				
	CT-6	CT-7	CT-8	CT-9	CT-10
Thời gian thủy phân (phút)	150	180	210	240	270

Kết quả nghiên cứu của thí nghiệm 2, đã xác định được thời gian thủy phân phù hợp, để làm cơ sở cho nghiên cứu tiếp theo.

Thí nghiệm 3. Xác định ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa, các thí nghiệm đều dùng 10 kg quả dứa tươi đã chuẩn bị như mục 2.2.1. Thí nghiệm được bố trí theo 5 công thức (CT) và được lặp lại 3 lần. Nồng độ enzyme và thời gian phù hợp được lấy ở kết quả thí nghiệm 1 và 2.

Yếu tố thí nghiệm	Các công thức thí nghiệm				
	CT-11	CT-12	CT-13	CT-14	CT-15
Nhiệt độ thủy phân (^{o}C)	32	35	38	41	44

Kết quả nghiên cứu của thí nghiệm 3, khi đã xác định được nhiệt độ thủy phân phù hợp, cùng với kết quả thí nghiệm 1 và 2 là những thông số phù hợp để áp dụng khai thác thu hồi dịch quả dứa.

2.2.3. Phương pháp xác định hiệu suất thu hồi dịch quả dứa

Dứa quả tươi 10 kg được chuẩn bị như mục 2.2.1, sau đó bổ sung chế phẩm enzyme pectinase phù hợp đã xác định được ở thí nghiệm 1, thời gian thủy phân phù hợp đã xác định được ở thí nghiệm 2, nhiệt độ thủy phân phù hợp đã xác định được ở thí nghiệm 3. Sau đó đưa vào máy ép thu hồi được dịch thô, ly tâm, lọc tinh và tính phần trăm dịch quả dứa thu hồi. Kết quả được xác định theo công thức: $H= (m_2/m_1) \times 100\%$. Trong đó H là hiệu suất thu hồi dịch quả dứa (%), m_2 là khối lượng dịch quả dứa thu được sau quá trình thủy phân (g), m_1 là khối lượng mẫu quả dứa tươi (g) [11].

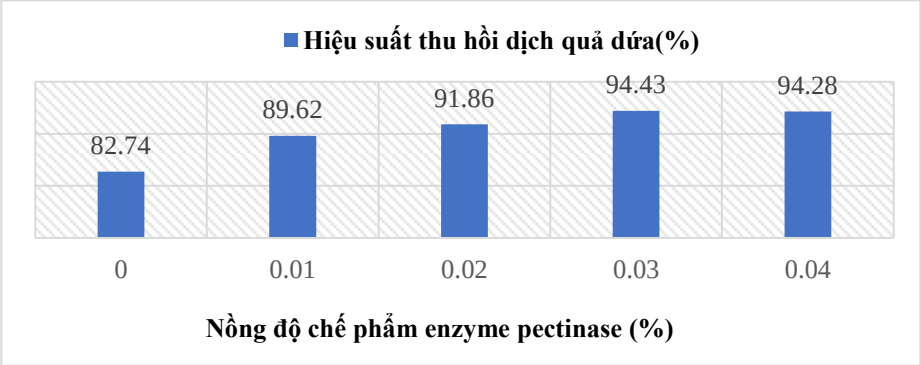
2.2.4. Phương pháp xác định một số chỉ tiêu chất lượng của dịch quả dứa

Hàm lượng chất khô hòa tan của dịch quả dứa được xác định bằng chiết quang kế ATAGO N-1α của Nhật Bản, đơn vị đo là ^oBx ở 20 ^oC [11]. Độ pH của dịch quả dứa được thực hiện theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 12348:2018. Phương pháp này được thực hiện trên nguyên tắc giá trị pH là số đo hoạt độ ion H^+, đo chênh lệch điện thế giữa điện cực thủy tinh và điện cực so sánh được nhúng ngập trong mẫu thử [12]. Chỉ tiêu cảm quan của dịch quả dứa được xác định theo phương pháp mô tả, phương pháp này được sử dụng để mô tả chi tiết các tính chất cảm quan của dịch quả dứa, như màu sắc, mùi, vị và độ trong. Hội đồng gồm có 9 thành viên, các thành viên được huấn luyện làm quen với các tính chất cảm quan màu sắc, mùi, vị và độ trong của dịch quả dứa, sau đó xác định thang cường độ là thang 9 điểm. Các thành viên hội đồng sẽ nhận được phiếu cho điểm và mẫu dịch quả dứa cần đánh giá, sau đó đánh giá và xác định cường độ của từng chỉ tiêu yêu cầu trên thang 9 điểm đã sử dụng [13]. Thang điểm và yêu cầu về chất lượng sản phẩm được thể hiện như sau:

Thang điểm	Yêu cầu về chất lượng sản phẩm
9	Sản phẩm có màu vàng cam đặc trưng, mùi thơm đặc trưng, vị ngọt xen lẫn với vị hơi chua thanh
8	Sản phẩm có màu vàng cam, mùi thơm, vị ngọt xen lẫn với vị hơi chua
7	Sản phẩm có màu vàng cam nhạt, mùi thơm nhẹ, vị ngọt xen lẫn với vị chua
6	Sản phẩm có màu vàng cam nhạt, mùi thơm nhẹ, vị hơi chua
5	Sản phẩm có màu vàng cam nhạt, mùi thơm nhẹ, vị chua
4	Sản phẩm có màu vàng cam nhạt, phân lớp, mùi thơm nhẹ, vị chua
3	Sản phẩm có màu vàng cam nhạt, phân lớp, lắng cặn, mùi thơm nhẹ, vị chua
2	Sản phẩm có màu vàng cam nhạt, phân lớp, lắng cặn, có bọt, mùi hôi, vị chua
1	Sản phẩm có màu vàng cam nhạt ở dưới đáy chai, phía trên không màu, phân lớp lớn, lắng cặn lớn, mùi hôi, vị chua

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ chế phẩm enzyme pectinase đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa



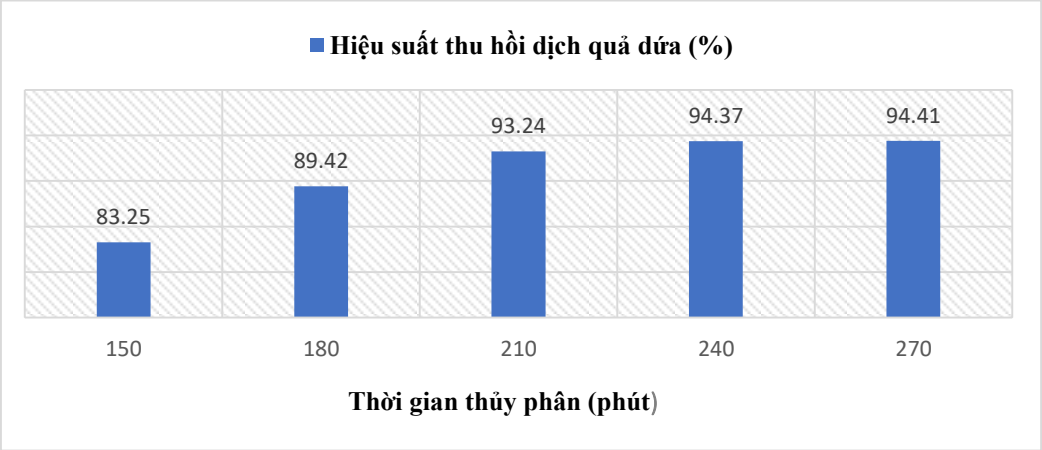
Hình 1. Ảnh hưởng của nồng độ chế phẩm enzyme pectinase đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa

Nồng độ chế phẩm enzyme pectinase cũng ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa. Nghiên cứu đã tiến hành ở thí nghiệm 1 mục 2.2.2 và được lặp lại 3 lần, kết quả trung bình được trình bày ở Hình 1.

Kết quả nghiên cho thấy sự thay đổi nồng độ chế phẩm enzyme pectinase có ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa. Khi không sử dụng chế phẩm enzyme pectinase thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa chỉ đạt 82,74%. Nhưng khi bổ sung nồng độ chế phẩm enzyme pectinase là 0,01% thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa đạt 89,62%. Với nồng độ chế phẩm enzyme pectinase là 0,02% thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa cũng tăng lên và đạt 91,86%. Tiếp tục tăng nồng độ chế phẩm enzyme pectinase là 0,03% thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa đạt 94,43%. Khi tăng nồng độ chế phẩm enzyme pectinase có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao, vì tăng nồng độ chế phẩm enzyme pectinase để thúc đẩy quá trình thủy phân màng tế bào, giúp quá trình giải phóng dịch quả dứa được nhanh và thuận lợi hơn. Nhưng khi tăng nồng độ chế phẩm enzyme pectinase lên 0,04% thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa chỉ đạt 94,28%, không có sự khác biệt với nồng độ chế phẩm enzyme pectinase 0,03%. Sở dĩ hiện tượng này xảy ra là do khi sử dụng nồng độ chế phẩm enzyme pectinase cao, các màng tế bào bị phân cắt mạnh, tạo thành dạng bột mịn quá sẽ làm cản trở quá trình thu hồi dịch quả dứa. Trong các công thức thí nghiệm ở các nồng độ chế phẩm enzyme pectinase khác nhau thì công thức CT-4 với nồng độ chế phẩm enzyme pectinase 0,03% cho hiệu suất thu hồi dịch quả dứa lớn nhất. So với kết quả nghiên cứu của (Đỗ Thị Hạnh và cộng sự, 2024) thì trong nghiên cứu này khi sử dụng nồng độ chế phẩm enzyme pectinase 0,03%, hiệu suất thu hồi dịch quả dứa đạt cao hơn [7]. Vì vậy chọn chế phẩm enzyme pectinase ở nồng độ này để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của thời gian thủy phân đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa

Thời gian thuỷ phân quá ngắn hay quá dài cũng đều ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa và từ đó ảnh hưởng đến hiệu quả kinh tế. Nghiên cứu được thực hiện ở thí nghiệm 2, mục 2.2.3 và được lặp lại 3 lần, kết quả trung bình của 3 lần lặp lại được mô tả ở Hình 2.



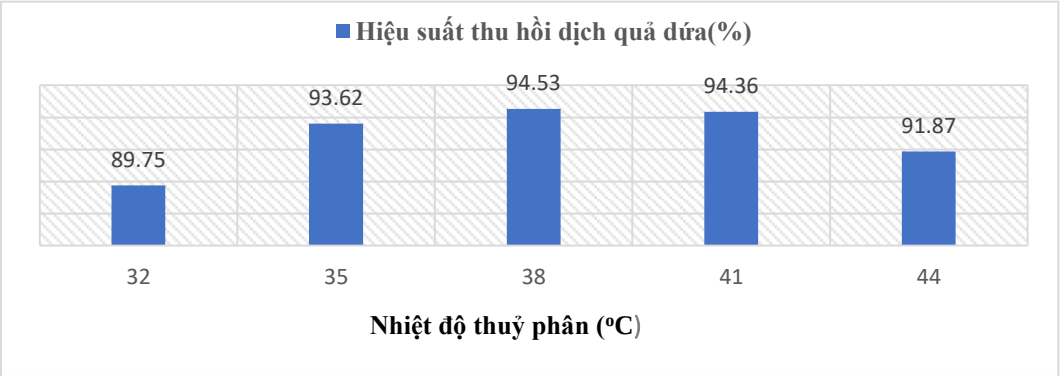
Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian thuỷ phân đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa

Khi thuỷ phân với thời gian là 150 phút thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa đạt 83,25%, tiếp tục tăng thời gian thuỷ phân lên 180 phút thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa đạt 89,42%, với thời gian thuỷ phân là 210 phút thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa đạt 93,24%. Như vậy ở khoảng thời gian từ 150 phút đến 210 phút thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa tăng mạnh. Nhưng với thời gian thuỷ phân là 240 phút thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa đạt 94,37% (chỉ tăng 1,13% so với thời gian thuỷ phân là 210 phút). Tiếp tục tăng thời gian thuỷ phân lên 270 phút thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa đạt 94,41%, sự tăng này không đáng kể so với thời gian thuỷ phân là 240 phút. Điều đó cho thấy ở thời điểm 270 phút phần lớn thịt quả dứa đã bị thủy phân, dẫn tới cơ chất cho quá trình thủy phân bị cạn kiệt dần, làm cho hiệu suất thu hồi dịch quả dứa không có sự thay đổi so với ở thời điểm 240 phút. Thời gian thủy phân càng kéo dài sẽ làm ảnh hưởng đến chất lượng dịch quả dứa thu được, dịch quả dứa sẽ bị oxy hóa và biến màu, đồng thời làm tăng chi phí cho quá trình thủy phân. Xét về việc sử dụng chế phẩm enzyme pectinase để khai thác và thu hồi dịch trái cây, thì kết quả nghiên cứu này cũng phù hợp với quy luật và tương đồng với kết quả nghiên cứu của (Lê Anh Tuấn và cộng sự., 2023) khi nghiên cứu ứng dụng chế phẩm enzyme pectinase để khai thác và thu hồi dịch quả chanh leo

của tỉnh Cao Bằng, trong nghiên cứu này nhóm tác giả đã sử dụng thời gian là 300 phút để thuỷ phân thu hồi dịch quả chanh leo của tỉnh Cao Bằng, hiệu suất đạt 89% [11]. Qua đây cho thấy chọn thời gian thuỷ phân là 240 phút để khai thác và thu hồi dịch quả dứa là phù hợp.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa

Từ kết quả nghiên cứu thăm dò cho thấy nhiệt độ thuỷ phân cũng ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa. Quá trình thực hiện ở thí nghiệm 3 mục 2.2.3 và lặp lại thí nghiệm 3 lần, kết quả trung bình được thể hiện ở Hình 3.



Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ thuỷ phân đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa

Mỗi một loại enzyme có nhiệt độ tối thích khác nhau, ở nhiệt độ thuỷ phân 30 ^{o}C thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa là 89,75%, khi tăng nhiệt độ thuỷ phân lên 35 ^{o}C thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa là 93,62%, tiếp tục tăng nhiệt độ thuỷ phân lên 38 ^{o}C thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa đạt 94,53%. Tiếp tục tăng nhiệt độ thủy phân lên 41 ^{o}C và 44 ^{o}C thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa cũng chỉ đạt tương ứng là 94,36% và 91,87%. Điều đó cho thấy ở nhiệt độ quá cao đã làm giảm hoạt tính của chế phẩm enzyme pectinase, vì thế làm giảm khả năng thủy phân và dẫn tới làm giảm hiệu suất thu hồi dịch quả dứa. Khi nghiên cứu sử dụng chế phẩm enzyme pectinase để khai thác và thu hồi dịch trái cây, kết quả nghiên cứu này cũng phù hợp với quy luật và tương đồng với kết quả nghiên cứu của (Lê Anh Tuấn và cộng sự., 2023) khi nghiên cứu ứng dụng chế phẩm enzyme pectinase để khai thác và thu hồi dịch quả chanh leo của tỉnh Cao Bằng, trong nghiên cứu này nhóm tác giả đã sử dụng nhiệt độ 39 ^{o}C để thuỷ phân thu hồi dịch quả chanh leo của tỉnh Cao Bằng. Với điều kiện nhiệt độ này thì hiệu suất thu hồi dịch quả chanh leo đạt 89,18% [11]. Do đó chọn nhiệt độ thuỷ phân là 38 ^{o}C để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo.

3.4. Một số chỉ tiêu chất lượng của dịch quả dứa

Bảng 1. Một số chỉ tiêu chất lượng của dịch quả dứa

TT	Một số chỉ tiêu chất lượng	Kết quả đánh giá
1	Chất khô hòa tan (^{o}Bx)	13,54 ± 0,4
2	Độ pH	3,5 ± 0,1
3	Màu sắc	8,7 ± 0,1
		Màu vàng cam đặc trưng
4	Mùi	8,5 ± 0,1
		Mùi thơm rất đặc trưng
5	Vị	8,1 ± 0,2
		Vị ngọt xen lẫn với vị hơi chua thanh
6	Trạng thái	8,3 ± 0,3
		Dịch đồng nhất

Sử dụng 10 kg quả dứa tươi đã chuẩn bị như mục 2.2.1, bổ sung chế phẩm enzyme pectinase với nồng độ 0,03%, nhiệt độ thủy phân 38 ^{o}C và thời gian thủy phân 240 phút. Sau đó ép và thu hồi dịch ép, tiến hành đánh giá một số chỉ tiêu chất lượng của dịch quả dứa, điển hình như màu sắc, mùi, vị, trạng thái, hàm lượng chất khô hoà tan và độ pH của sản phẩm. Kết quả được thể hiện ở Bảng 1.

Hàm chất khô hòa tan của dịch quả dứa đã được xác định là 13,54 ± 0,4 (^{o}Bx). Độ pH của nước dứa xác định được là 3,5 ± 0,1. Kết quả nghiên cứu cho thấy dịch quả dứa có màu vàng cam đặc trưng, có mùi thơm đặc trưng, vị ngọt xen lẫn với vị hơi chua thanh và dịch đồng nhất, không bị phân lớp.

4. KẾT LUẬN

Đã xác định được một số yếu tố công nghệ phù hợp, ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi dịch quả dứa. Cụ thể nồng độ chế phẩm enzyme pectinase là 0,03%, thời gian thuỷ phân là 240 phút và nhiệt độ thuỷ phân là 38 ^{o}C, với điều kiện này thì hiệu suất thu hồi dịch quả dứa đạt 94,53%. Dịch quả dứa có hàm lượng chất khô hòa tan là 13,54 ± 0,4 (^{o}Bx), độ pH là 3,5 ± 0,1, có màu vàng cam, vị ngọt xen lẫn với vị hơi chua thanh và mùi thơm đặc trưng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cao Việt Hà, Phạm Thế Tuyển. - Đánh giá thích hợp đất đai cho cây dứa trên địa bàn thành phố Tam Điệp, tỉnh Ninh Bình. Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển nông thôn, 11, 2020, 137-146.
2. Nguyễn Quốc Hùng, Đào Kim Thoa. - Kết quả khảo nghiệm giống dứa Cayen H180 ở một số tỉnh phía Bắc. Tạp chí Khoa học Công nghệ Nông nghiệp Việt Nam, 2(63), 2016, 18-22.
3. Abraham R.A, Joshi J.T, Abdullah S. - A comprehensive review of pineapple processing and its by-product valorization in India. Food Chemistry Advances, 3, 2023, 1-7.
4. Vũ Kim Dung, Phan Thị Hoà, Nguyễn Thị Hồng Nhung. - Nghiên cứu sản xuất nước ép dứa bí đao đóng chai. Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 62(8), 2020, 59-63.
5. Trịnh Thị Nhung, Nguyễn Thị Thanh Nga, Nguyễn Thị Ngọc Trang. - Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình lên men nước ép từ quả dứa. Tạp chí Khoa học Đại học Tân Trào, 10(2), 2024, 149-156.
6. Hounhouigan M.H, Linnemann A.R, Soumanou M.M, Boekel M.A.J.S.V. - Effect of Processing on the Quality of Pineapple Juice. Food Reviews International, 30, 2014, 112-133.
7. Đỗ Thị Hạnh, Vũ Văn Lâm, Mạc Thế Vinh, Hà Thị Dung. Nghiên cứu chế biến nước uống lên men có nồng độ cồn thấp từ quả dứa (*Ananas comosus*). Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, 60(3), 2024, 160-164.
8. Nguyễn Thành Nhân. Nghiên cứu quy trình chế biến nước ép dứa (*Ananas comosus*) và cà rốt (*Daucus carota*). Tạp chí Khoa học - Đại học Tiền Giang, 11, 2021, 61-69.
9. Nguyễn Nhật Minh Phương, Chế Văn Hoàng, Lý Nguyên Bình, Châu Trần Diễm Ái. - Tác động của enzyme pectinase đến khả năng trích li dịch quả và các điều kiện lên men đến chất lượng rượu vang xoài sau thời gian lên men chính. Tạp chí Khoa học - Trường Đại học Cần Thơ, 20a, 2011, 127-136.
10. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 9017. - Quả tươi - Phương pháp lấy mẫu trên vườn sản xuất, 2011, 1-6.
11. Lê Anh Tuấn, Nguyễn Văn Lợi. - Ứng dụng chế phẩm enzyme pectinase để khai thác và thu hồi dịch quả chanh leo của tỉnh Cao Bằng. HNUE Journal of Science, 68(1), 2023, 56-62.
12. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 12348. - Thực phẩm đã axit hoá - Xác định pH, 2018, 1-3.
13. Hà Duyên Tư - Kĩ thuật phân tích cảm quan thực phẩm. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2010, 67-70.

The effect of pectinase enzyme preparation on the juice recovery yield of pineapple fruit

Abstract. Pineapple is a fruit rich in nutritional value, containing water, protein, sugars, vitamins, minerals, organic acids and compound flavonoids. The addition of the enzyme preparation pectinase helps break down the cell walls of pineapple pulp, thereby increasing the juice recovery yield. The objective of this study was to apply pectinase enzyme preparation to extract and recover pineapple juice. The research results have determined a pectinase concentration of 0.03% (compared to the mass of raw materials), hydrolysis time of 240 minutes, and hydrolysis temperature of 38 °C. Under these conditions, the juice recovery yield reached 94.53%. The obtained pineapple juice had a soluble solids content of 13.54 ± 0.4 (°Bx), a pH value of 3.5 ± 0.1, an orange-yellow color, a sweet and slightly tart taste and a characteristic aroma.

Keywords: Affect, pineapple juice, pectinase enzyme preparation, recovery yield.

DOI: 10.15625/vap.2025.0151

Validation and application of UV-Vis method for cyanide quantification in bamboo shoots and cassava

Pham Quoc Nhien*, Tran Yen Nhi, Nguyen Thi Kieu My, Phan Chi Thanh, Vu Thi Hai Yen, Vo Tan Phat

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Can Tho University, 3/2 Street, Ninh Kieu ward, Can Tho city, Viet Nam

*Email: *pqnhien@ctu.edu.vn*

Abstract. Cyanide occurs naturally in bamboo shoots and cassava as bound compounds, which can readily convert into hydrogen cyanide - a highly toxic substance if not properly processed. This study evaluates the quantification of cyanide in these foods using UV-Vis spectrophotometry with ninhydrin as a chromophoric reagent. In alkaline conditions, cyanide reacts with ninhydrin to form a blue-colored compound with a maximum absorption wavelength at 593 nm. The method demonstrates good specificity, repeatability, sensitivity, and accuracy, with low limits of detection and quantification, meeting food safety testing standards. Analytical results showed cyanide levels from 22.37 ± 0.87 to 31.11 ± 0.56 mg/kg in bamboo shoots and 32.12 ± 0.68 to 44.37 ± 0.64 mg/kg in cassava, highlighting the need for adequate processing to ensure consumer safety. To the best of our knowledge, this is the first study in Vietnam to quantify cyanide content using the UV-Vis spectrophotometric method.

Keywords: Bamboo shoots, cassava, cyanide, ninhydrin, UV-Vis.

1. INTRODUCTION

Cyanide ion (CN^-) is a highly toxic anion commonly found in various edible plants in the form of cyanogenic glycosides, such as linamarin in cassava and taxiphyllin in bamboo shoots [1, 2]. Upon tissue disruption and enzymatic hydrolysis, these glycosides release free cyanide, which can interfere with cellular respiration by inhibiting cytochrome c oxidase, leading to acute toxicity and potentially life-threatening effects [3]. The presence of cyanide in staple foods like cassava and bamboo shoots raises significant public health concerns, especially in regions where these are commonly consumed foods [4, 5]. Numerous analytical techniques have been developed for cyanide ion quantification, including gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), ion-selective electrodes, and fluorescence-based methods; however, these techniques are costly or require complicated instrumentation [5, 6]. In contrast, UV-Vis spectrophotometry using ninhydrin as a chromophoric reagent offers a simple, cost-effective alternative with high specificity and sensitivity for routine analysis in food safety laboratories [7, 8]. Moreover, some previous studies have demonstrated the applicability of the spectrophotometry method for cyanide detection at low concentrations with high selectivity and reproducibility [9, 10]. Hence, this study aims to evaluate the analytical performance of the UV-Vis spectrophotometric method for the determination of cyanide ion in bamboo shoots and cassava, emphasizing its applicability for food safety monitoring. The validated analytical method was then applied for the first time to quantify cyanide ion in bamboo shoot and cassava samples purchased from Vietnamese traditional markets, promising a simple, rapid, selective and sensitive analytical approach.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

All chemicals were purchased from commercial sources and used directly as received without further purification, including potassium cyanide (KCN 99,99%, Merk), sodium hydroxide (NaOH 98%, Xilong),

sodium carbonate (Na_2CO_3 99,8%, Xilong), ninhydrin monohydrate ($C_9H_4O_3.H_2O$ 95%, Fuchen) and distilled water. The standard solutions (1 g/L and 5 mg/L CN^- , 2.5 M NaOH, 0.4 M Na_2CO_3 and 0.08 M ninhydrin) were prepared by dissolve a suitable amount of commercial chemicals in double-distilled water. Bamboo shoots and cassava, the primary materials used in this research, were obtained from the local market in Binh Thuy and Ninh Kieu district, Can Tho city. The white sweet potato sample (free of cyanide) purchased from Xuan Khanh traditional market was used as a blank sample in the measurements of this study.

The absorption spectra were recorded on a V-730 double beam ultraviolet-visible spectrophotometer (JASCO V-730) at Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Can Tho University, Vietnam. A cuvette standard Q quartz 10 mm (JASCO) was used for all UV-Vis spectrophotometric measurements.

2.2. Methods

2.2.1. Sample preparation

Sample collection: Bamboo shoots and cassava roots were randomly collected from Binh Thuy traditional market, Can Tho city, Viet Nam to ensure sample representativeness (Table 1). All samples were purchased as commonly consumed products and subsequently prepared for cyanide determination using the validated UV-Vis method.

Table 1. Summary of bamboo shoots and cassava samples for cyanide analysis.

Sample type	Sample location	Sample characteristics	Number of samples (kg)	Remarks
Bamboo shoots	Binh Thuy traditional market	Fresh, light brown, fibrous	1.00	Used for cyanide quantification
	Xuan Khanh traditional market	Fresh, light brown, fibrous	1.00	Used for cyanide quantification
	Tan An traditional market	Fresh, light brown, fibrous	1.00	Used for cyanide quantification
Cassava	Binh Thuy traditional market	Fresh, white flesh, firm	1.00	Used for cyanide quantification
	Xuan Khanh traditional market	Fresh, white flesh, firm	1.00	Used for cyanide quantification
	Tan An traditional market	Fresh, white flesh, firm	1.00	Used for cyanide quantification

Sample treatment: The samples were treated according to the previous literature [3, 4] with modifications. Bamboo shoots and cassava were thoroughly washed with distilled water, peeled, cut into pieces and milled. A 5.00 g portion of the homogenized sample was accurately weighed and transferred into a 100 mL erlenmeyer flasks with ground-glass stopper. The sample was then diluted to 100 mL with distilled water and left to soak at room temperature for 24 hours. After soaking, the resulting suspension was filtered through qualitative filter paper to obtain a clear filtrate. Then, the filtrate was passed through a 0.24 µm membrane syringe filter to remove any remaining particulates. A blank sample prepared from white sweet potato (free of cyanide) was subjected to the same preparation and analytical procedures as the test samples. The obtained solutions were used for further analysis.

2.2.2. The principle to analyze cyanide by UV-Vis method

Cyanide content in bamboo shoots and cassava were quantified by UV-Vis method using ninhydrin as a chromophoric reagent. In an alkaline medium, 2,2-dihydroxy-1,3-indanedione (ninhydrin) reacts with cyanide ions (CN^-) to form a red-colored intermediate compound (hydrindantin). In sodium carbonate solution at pH = 8 –12, this intermediate undergoes dissociation to yield 2-hydroxy-1,3-indanedione. Concurrently, deprotonation of one hydroxyl group occurs, resulting in the formation of a monovalent anion responsible for the red coloration of the solution.

Upon adjusting the pH to nearly 12.8 using sodium hydroxide, the remaining hydroxyl group of hydrindantin is deprotonated, leading to the formation of a divalent anionic species that exhibits a blue color with a maximum absorbance at 590 nm [7, 8]. The intensity of the resulting color is proportional to the concentration of cyanide in the solution. Therefore, cyanide can be quantitatively determined using UV-Vis spectrophotometry with ninhydrin as a chromogenic reagent under alkaline conditions. The proposed reaction mechanism is illustrated in the following scheme in Figure 1[8]:

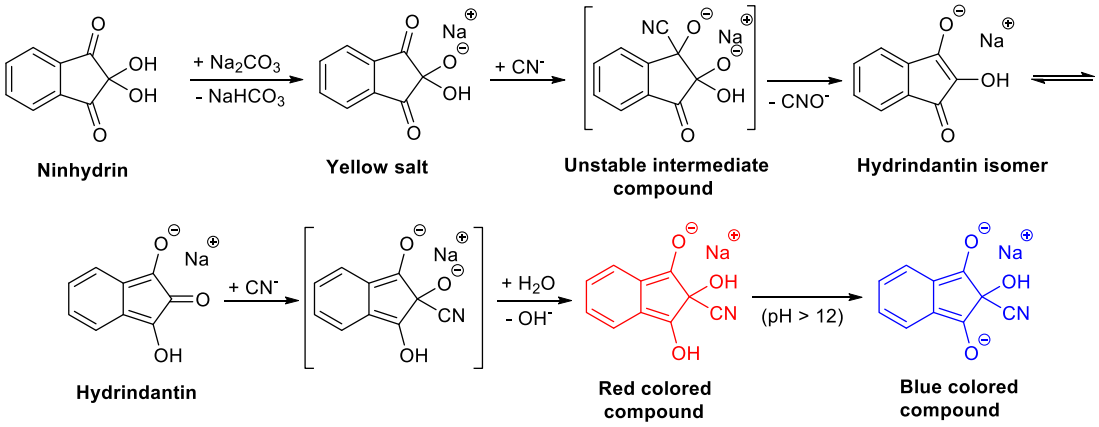


Figure 1. Proposed reaction mechanism between ninhydrin and cyanide ion.

2.2.3. Validation of the method

Maximum absorption wavelength and linear range

A series of blue-colored standard solution with CN^- concentration from 0 to 0,16 mg/L were prepared. The UV-Vis spectra of these solutions were recorded using a spectrophotometer in the wavelength range of 400 – 800 nm. The maximum absorption wavelength (λ_{max}) of the colored compounds were determined based on the highest absorbance observed in the UV-Vis spectra. From the absorbance of standard solutions obtained at λ_{max}, the linear range was identified as the concentration range of CN^- in which a linear correlation ($R^2 \geq 0.99$) between absorbance (A) and cyanide concentration (C) was observed.

Specificity

Preparation of reference sample: An aliquot of 40 µL of 0.08 M ninhydrin, 40 µL of 0.4 M Na_2CO_3, and 80 µL of 2.5 M NaOH solutions were transferred into a 10 mL volumetric flask. The volume was made up to the mark with distilled water and the solution was thoroughly mixed.

Preparation of blank sample: Exactly 25 µL of a treated blank sample, 40 µL of 0.08 M ninhydrin, 40 µL of 0.4 M Na_2CO_3, and 80 µL of 2.5 M NaOH solutions were transferred into a 10 mL volumetric flask. The volume was made up to the mark with distilled water and the solution was thoroughly mixed.

Preparation of spike sample (0.03 mg/L CN^-): Exactly 25 µL of a treated blank sample, 60 µL of a 5 mg/L standard CN^- solution, 40 µL of 0.08 M ninhydrin, 40 µL of 0.4 M Na_2CO_3, and 80 µL of 2.5 M NaOH solutions were transferred into a 10 mL volumetric flask. The volume was made up to the mark with distilled water and the solution was thoroughly mixed.

Preparation of standard solution (0.06 mg/L CN^-): Exactly 120 µL of a 5 mg/L standard CN^- solution, 40 µL of 0.08 M ninhydrin, 40 µL of 0.4 M Na_2CO_3, and 80 µL of 2.5 M NaOH solutions were transferred

into a 10 mL volumetric flask. The volume was made up to the mark with distilled water, and the solution was thoroughly mixed and allowed to stand at room temperature for 10 minutes.

The absorbance of blank, spike and standard samples was measured on a UV-Vis spectrophotometer in the wavelength range of 400 – 800 nm. The resulting spectra were compared to evaluate the specificity of the analytical method.

Limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ)

The LOD and LOQ values were calculated from the standard deviation (SD) of the absorbance values of blank samples and the slope (k) of the calibration curve. The absorbance of 10 blank samples was measured using a UV-Vis spectrophotometer at λ_{max} to determine the standard deviation (n = 10). Then, the values of LOD and LOQ for CN^- were calculated using the following equations [11-14]:

$$\mathbf{LOD} = \frac{\mathbf{3 \times SD}}{\mathbf{k}} \quad (\mathbf{1});$$

$$\mathbf{LOQ} = \frac{\mathbf{10 \times SD}}{\mathbf{k}} \quad (\mathbf{2})$$

Accuracy and precision of the method

The accuracy (trueness) and precision (repeatability) of analytical method were evaluated through the recovery (%R) and relative standard deviation (%RSD) using the standard addition approach [11].

Preparation of standard addition solution: Exactly 25 µL of a treated blank sample solution, a volume of 5 mg/L CN^- (60, 100 and 140 µL), 40 µL of 0.08 M ninhydrin, 40 µL of 0.4 M Na_2CO_3, and 80 µL of 2.5 M NaOH solutions were transferred into 10 mL volumetric flasks. The volume was made up to the mark with distilled water, and the solution was thoroughly mixed and allowed to stand at room temperature for 10 minutes to yield the standard addition solutions with CN^- concentration to be 0.03, 0.05, 0.07 mg/L. The absorbance of these solutions were recorded on a UV-Vis spectrophotometer at λ_{max}. The recovery (%R) and relative standard deviation (%RSD) were calculated by the following equation:

$$\%\mathbf{R} = \frac{\mathbf{C_{found}}}{\mathbf{C_{spike}}} \times \mathbf{100}\% \quad (\mathbf{4})$$

$$\%\text{RSD} = \frac{\text{SD}}{\bar{\text{x}}} \times 100\% \quad (5)$$

where: C_{found}**: measured CN^-** concentration of standard addition solution, mg/L**;** C_{spike}**: spiked CN^-** concentration, mg/L**;** $\bar{x}$: average **CN^-** concentration **of the replicate measurements**; SD: standard deviation of the replicate measurements.

2.2.4. Determination of CN^- in bamboo shoots and cassava

Preparation of sample solution: Exactly 25 µL of a treated sample solution, 40 µL of 0.08 M ninhydrin, 40 µL of 0.4 M Na_2CO_3, and 80 µL of 2.5 M NaOH solutions were transferred into a 10 mL volumetric flask. The volume was made up to the mark with distilled water, and the solution was thoroughly mixed and allowed to stand at room temperature for 10 minutes. The absorbance of sample solutions was measured on a UV-Vis spectrophotometer at λ_{max}. The cyanide content (mg/kg) in the samples was calculated using the calibration curve and following equation:

$$\mathbf{C(mg/kg)} = \mathbf{C_m} \times \frac{\mathbf{10}}{\mathbf{0.025}} \times \mathbf{0,1} \times \frac{\mathbf{1000}}{\mathbf{5}} = \mathbf{8000} \times \mathbf{C_m} \quad (\mathbf{3})$$

where: C_m**: cyanide concentration calculated from the calibration curve, mg/L;** $\frac{\mathbf{10}}{\mathbf{0.025}}$: concentration factor.

0,1: volume of sample extraction (L)**;** $\frac{\mathbf{1000}}{\mathbf{5}}$: conversion factor from 5 g to 1 kg of the original sample.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Maximum absorption wavelength and linear range

Upon the alkali medium of sodium carbonate solution, cyanide ion reacts with nihydrin to form an intermediate compound (hydrindantin) with reddish-orange color (Figure 2a). The subsequent addition of NaOH solution induced a color change from reddish-orange to blue (Figure 2b), corresponding to the formation of the chromophoric compound responsible for UV-Vis absorbance. To determine the maximum absorption wavelength, absorption spectra of standard cyanide solutions in the range of 0.00 – 0.16 mg/L were recorded. As shown in Figure 3, the UV-Vis spectra of all standard cyanide solutions exhibited the same maximum absorption wavelength at 593 nm with absorbance increasing proportionally to concentration. This wavelength was chosen as the analytical wavelength due to its high sensitivity and minimal spectral interference.

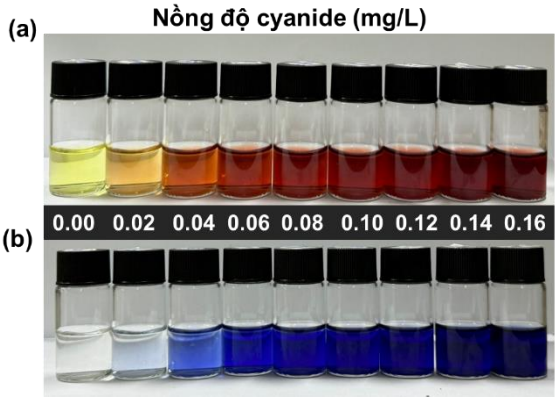


Figure 2. Seri of colored CN^- standard solutions (a) before and (b) after adding NaOH solution

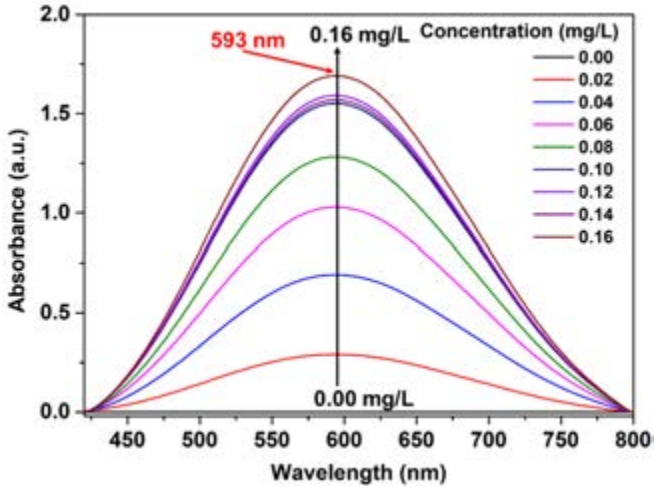


Figure 3. UV-Vis spectra of colored standard solutions with CN^- concentration (0.00 – 0.16 mg/L)

The absorbance - concentration relationship for cyanide within the range of 0 – 0.16 mg/L exhibited a typical kinetic profile (Figure 4a). A linear response was observed from 0 to 0.08 mg/L CN^- , while a plateau in absorbance at higher concentrations indicated signal saturation. Calibration curve constructed by plotting absorbance against cyanide concentration demonstrated excellent linearity within the tested range. The linear regression equation is $y = 17.04x – 0.027$ with a correlation coefficient (R^2) of 0.997, which falls well within the acceptable limits set by the Association of official analytical chemists (AOAC) with $0{,}99 \leq R^2 \leq 1$. A good linear relationship between absorbance and cyanide concentration can be observed and illustrated in Figure 4b. Therefore, the method exhibited reliable quantification performance at low concentrations and linearity was retained up to 0.08 mg/L CN^- without significant deviation. The experimental results confirm that 593 nm is the maximum absorption wavelength and validate the linear

quantification range of cyanide from 0 to 0.08 mg/L for accurate determination by UV-Vis using ninhydrin reagent.

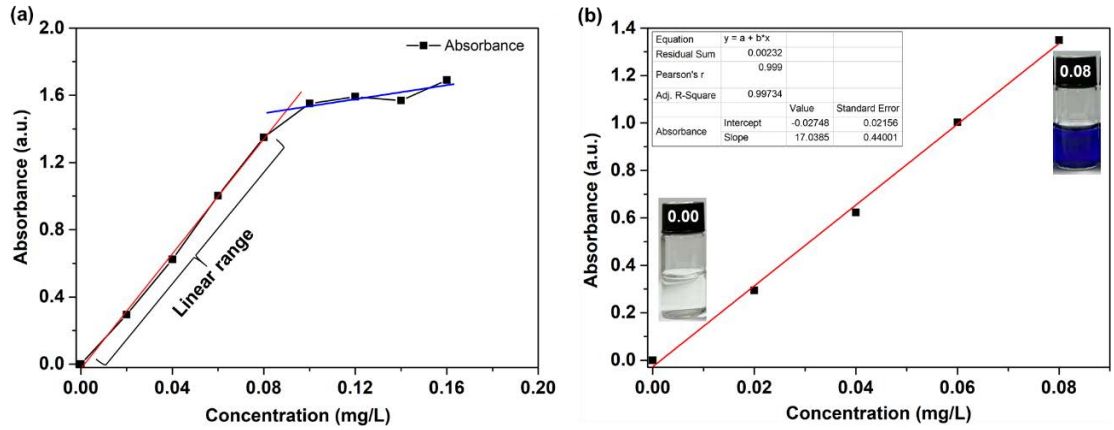


Figure 4. (a) Kinetic profile and (b) calibration curve of colored standard solutions with CN^- concentration (0.00 - 0.16 mg/L)

3.2. Specificity of the method

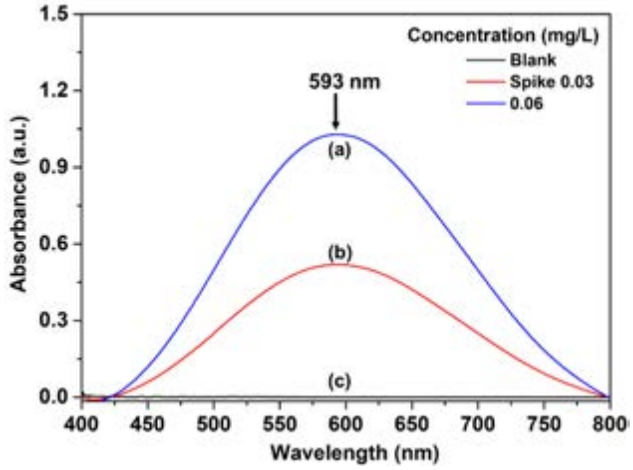


Figure 5. UV-Vis spectra of (a) blank, (b) spike CN^- (0.03 mg/L) and (c) standard CN^- (0.06 mg/L) solutions

The specificity of the UV-Vis method employing ninhydrin as a chromogenic reagent for cyanide detection was evaluated by comparing the absorbance of a blank sample, spike CN^- (0.03 mg/L) and cyanide standard solution (0.06 mg/L). The blank contained all components except cyanide showed no detectable absorbance peak in the wavelength range of 400 – 800 nm (Figure 5c), indicating the absence of interfering reactions from either the reagent system and blank matrix. In contrast, the spike and cyanide standard solution exhibited a distinct and sharp absorbance peak at 593 nm (Figure 5a-b), which corresponds to the formation of a blue-colored compound between cyanide and ninhydrin. This characteristic peak was absent in the blank sample, further demonstrating that the method specifically detects cyanide without interference from other components. These findings demonstrate that the UV-Vis method possesses high specificity for cyanide detection under the tested conditions.

3.3. Limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ)

Based on standard deviation of absorbance from 10 blank samples and slope of the calibration curve, the limit of detection (LOD) and quantification (LOQ) values were calculated and are presented in Table 2. The results showed that the UV-Vis spectrophotometric method for cyanide detection using ninhydrin as a reagent exhibited high analytical sensitivity with a limit of detection (LOD) of 0.019 μg/kg and a limit of quantification

(LOQ) of 0.063 µg/kg. These values indicate that the method is capable for detecting and accurately quantifying cyanide at low levels, which is essential for food safety monitoring. The low LOD demonstrates the capability of UV-Vis method to detect cyanide concentration at below the toxicity thresholds (20 – 50 mg/kg) defined by the European food safety authority (EFSA) for bamboo shoot and cassava products [15, 16], supporting its application in early risk assessment and quality control. The LOQ value further supports the suitability of method for routine quantitative analysis in the complex food samples containing low level of cyanide. Therefore, this method presents a promising analytical tool for routine screening and safety assessment of cyanide levels in food products, especially for bamboo shoots and cassava.

Table 2. LOD and LOQ values of the method.

Method/Standard	$\text{LOD} = \frac{3 \times \text{SD}}{\text{k}}$ (µg/kg)	$\text{LOQ} = \frac{10 \times \text{SD}}{\text{k}}$ (µg/kg)
UV-Vis	0.019	0.063
EFSA	20 mg/kg (bamboo shoots)	
	50 mg/kg (cassava)	

3.4. Accuracy and precision of the method

Table 4. Recovery rates and relative standard deviation of the method in blank sample.

Sample	C_{spiked} mg/L	C_{found} mg/L	%R %	$\%R_{Average}$ %	%RSD %
Blank	0.03	0.0291	97.00	98.67	2.36
		0.0304	101.33		
		0.0293	97.67		
	0.05	0.0503	100.60	99.07	1.52
		0.0488	97.60		
		0.0495	99.00		
	0.07	0.0704	100.57	99.76	1.06
		0.0690	98.57		
		0.0701	100.14		

Accuracy and precision are critical parameters for evaluating the reliability of an analytical method and its suitability for application in real sample analysis. The accuracy and precision of the method were validated through the respective recovery rate (%R) and relative standard deviation (%RSD). The obtained results were compared with the method validation criteria established by the Association of official analytical chemists (AOAC) to assess the accuracy and suitability of the method. Recovery rates and relative standard deviation of the method were conducted blank sample (treated sweet potato) using the standard addition method at three spiked cyanide concentrations of 0.03 mg/L, 0.05 mg/L, and 0.07 mg/L. The results were calculated and presented in Table 4.

The recovery rates of cyanide in blank sample were in the range of 98.67% – 99.76% indicating good analytical performance in white sweet potato matrix (similar to bamboo shoot and cassava matrices). These values fall well within the acceptable recovery range of 80 – 110% established by the AOAC for the validation of analytical methods, demonstrating the reliability and suitability of the method for routine cyanide analysis. Moreover, the high recovery rates and minimal variation among recovery results further confirm the accuracy of the method and the negligible influence of sample matrices. Generally, the results demonstrate that the UV-Vis spectrophotometric method is reliable, accurate, and suitable for the determination of cyanide in food matrices, including bamboo shoots and cassava.

As shown in Table 4, the relative standard deviation (%RSD) were found from 1.06% to 2.36% in blank sample. All values were significantly below the 15% threshold recommended by AOAC for acceptable method precision. The low %RSD observed within both matrices reveals high repeatability and minimal analytical variability. These findings highlight the high precision of the method and its ability to provide

consistent results in complex food samples. Overall, the UV-Vis spectrophotometric method demonstrated satisfactory recovery rates (%R) and low relative standard deviation (%RSD), both meet the criteria established by AOAC. These results confirm the high accuracy and precision of the analytical method, indicating its practical applicability for reliable cyanide quantification in various food samples, including bamboo shoots and cassava.

The evaluation of specificity, linearity range, limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ), accuracy, and precision of the analytical method met the acceptance criteria set by AOAC. These results demonstrate that the UV-Vis spectrophotometric method using ninhydrin reagent is suitable, accurate, and reliable for the detection of cyanide in food samples.

3.5. Cyanide analysis in bamboo shoots and cassava

The presence of cyanide in bamboo shoots and cassava may primarily attribute to naturally occurring cyanogenic glycosides, which can release hydrogen cyanide upon enzymatic hydrolysis. This highlights the importance of evaluating cyanide levels in such foods, especially those commonly consumed in traditional diets, to ensure consumer safety. Cyanide concentrations in bamboo shoot and cassava samples collected from the traditional market were determined using the developed UV-Vis spectrophotometric method with ninhydrin as a chromogenic reagent. The measured cyanide levels were from 22.37 ± 0.87 to 31.11 ± 0.56 mg/kg and 32.12 ± 0.68 to 44.37 ± 0.64 mg/kg in bamboo shoots and cassava, respectively (Table 3). The analytical results revealed that bamboo shoot and cassava samples contained significant levels of cyanide. These concentrations are notably higher than the toxicity thresholds of 20 mg/kg set by the European food safety authority (EFSA) for cassava-based products (Figure 6).

Table 3. Cyanide content in bamboo shoots and cassava.

Method/Standard/Reference		UV-Vis		EFSA	References [ ]
		C_m, mg/L	C, mg/kg	mg/kg	mg/kg
Bamboo shoots	Binh Thuy (BT)	3.574×10^{-3}	28.59 ± 0.52*	20	75 [4] 0.69 [17] 140.4 [18]
	Xuan Khanh (XK)	2.796×10^{-3}	22.37 ± 0.87*		
	Tan An (TA)	3.889×10^{-3}	31.11 ± 0.56*		
Cassava	Binh Thuy (BT)	4.015×10^{-3}	32.12 ± 0.68*	50	573 [4] 1.5 [19] 26.93 [20]
	Xuan Khanh (XK)	4.894×10^{-3}	39.15 ± 0.57*		
	Tan An (TA)	5.547×10^{-3}	44.37 ± 0.64*		

**Mean ± SD (Standard error of the mean with n = 3)*

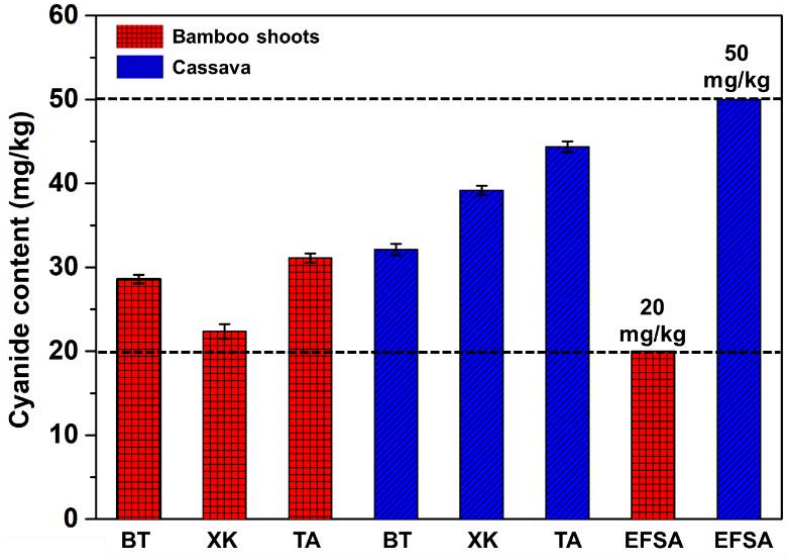


Figure 6. The cyanide content in analytical samples and EFSA standard

Although the highest cyanide content found in the cassava sample (44.37 mg/kg) remains below the allowable level of 50 mg/kg established by EFSA for cassava product (Figure 6), it still presents a potential

health concern. As shown in Table 3, the cyanide contents in the tested bamboo shoots and cassava samples were generally lower than those reported in previous studies [4, 17-20], but the detected levels may still present significant toxicological risks, particularly under conditions of inadequate processing, frequent consumption, or high intake. The results highlight the applicability of the method for routine screening of cyanide in food matrices with natural cyanogenic glycosides. Its sensitivity and accuracy make it suitable for early detection and quality control in food safety monitoring. Given the observed cyanide concentrations, it is recommended that these foods be thoroughly processed (soaking, boiling) prior to consumption to reduce cyanide content.

4. CONCLUSIONS

In summary, the UV-Vis spectrophotometric method utilizing ninhydrin reagent for cyanide quantification demonstrated high specificity (λ_{max} = 593 nm), excellent linearity with cyanide concentration up to 0.08 mg/L, high sensitivity (LOD = 0.019 μg/kg and LOQ = 0.063 μg/kg), as well as satisfactory accuracy (%R = 98.67 – 99.76%) and precision (%RSD < 15%), meeting AOAC validation guidelines. The highest cyanide concentrations of 31.11±0.56 mg/kg and 44.37±0.64 mg/kg were detected in respective bamboo shoots and cassava, emphasizing the necessity of proper food processing to minimize potential cyanide toxicity. This study represents the first application of UV-Vis spectrophotometric method for cyanide determination in bamboo shoots and cassava in Vietnam, offering a simple, reliable, and cost-effective tool for routine monitoring and food safety management.

REFERENCES

1. Nyirenda K. K. Toxicity potential of cyanogenic glycosides in edible plants, IntechOpen eBooks, 2020. https://www.intechopen.com/chapters/71290.
2. Purohit L. P., Kumar S. Cyanogen: Risk assessment, environmental, and health hazard., Hazardous gases, (2021) 115-125. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89857-7.00029-3.
3. Guédé S. S., Traoré S., Brou K. Assessment of cyanide content in cassava (Manihot esculenta Crantz) varieties and derived products from Senegal, Int. J. Food Sci. Nutr., **2**(5) (2013) 225-231. https://www.sciencepublishinggroup.com/article/10.11648/j.ijnfs.20130205.12
4. Dinh T. T., Mai T. H. Research to determine content of cyanide in cassava and bamboo shoot by differential pulse polarography method, Journal of Analytical Sciences, **22**(3) (2017) 37-43.
5. Osak M., Buszewicz G., Baj J., Teresiński G. (2021). Determination of cyanide in blood for forensic toxicology purposes – A novel NCI GC-MS/MS technique, Molecules, **26**(18) (2021) 5638. https://doi.org/10.3390/molecules26185638.
6. Long L., Yuan X., Cao S., Han Y., Liu W., Chen Q., Han Z., Wang K. (2019). Determination of cyanide in water and food samples using an efficient naphthalene-based ratiometric fluorescent probe, ACS Omega, **4**(6) (2019) 10784-10790. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01308.
7. Pilachai P., Baosanthia T., Chanthai S. Method validation of ninhydrin-based spectrophotometry for trace analysis of cyanide residue in an antiseptic alcohol, Der Pharma Chemica, **7**(11) (2015) 279-287.
8. Surleva A., Zaharia M., Pintilie O., Sandu I., Tudorachi L., Gradinaru R. V. Improved ninhydrin-based reagent for spectral determination of ppb concentrations of cyanide, Environ. Forensics, **17**(1) (2016) 48-58. https://doi.org/10.1080/15275922.2015.1091404.
9. Zahra H., Dewata I., & Ulianas A. (2018). Cyanide analysis based on complexing of CN^- ion and spectrophotometry method. Journal of Physics: Conference Series, 1116, (2018) 012019. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1116/4/042042.
10. Hijji Y. M., Tabba H. D., Rajan R., Abdel-Halim H. M., El-Barghouthi M. I., Baker H. M. Selective colorimetric molecular probe for cyanide ion detection in aqueous solution, Eur. J. Chem. **9**(4) (2018) 338 – 346. https://doi.org/10.5155/eurjchem.9.4.338-346.
11. AOAC. AOAC Official Methods of Analysis, Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements (2016 ed.), Association of Official Analytical Chemists. https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/app_f.pdf.

12. Nhien P. Q., Chang H.-K., Cuc T. T. K., Khang T. M., Wu C.-H., Hue B. T. B., Wu J. I., Lin H.-C. Multi-stimuli responsive fluorescence switching behaviours of AIE polymers for acid-base vapour sensing and highly sensitive ferric ion detection, Sens. Actuators B Chem., 372 (2022) 132634. https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132634.
13. Sabzkoohi H. A., DodierV., KolliopoulosG. A validated analytical method to measure metals dissolved in deep eutectic solvents, RSC Adv., 13 (2023) 14887-1898. https://doi.org/10.1039/D3RA02372A.
14. Uhrovčík J. Strategy for determination of LOD and LOQ values – Some basic aspects, Talanta, 119 (2014) 178-180. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.10.061.
15. Commission Regulation (EU) 2022/1364 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of hydrocyanic acid in certain foodstuffs, the European food safety authority (EFSA), (2022). http://data.europa.eu/eli/reg/2022/1364/oj.
16. EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain), Schrenk D., Bignami M., Bodin L., Chipman JK., del Mazo J., Grasl-Kraupp B., Hogstrand C., Hoogenboom LR., Leblanc J-C., Nebbia CS., et al. Scientific opinion on the evaluation of the health risks related to the presence of cyanogenic glycosides in foods other than raw apricot kernels. EFSA Journal, **17**(4) (2019) 5662. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5662.
17. Ding M., Wang K. Determination of cyanide in bamboo shoots by microdiffusion combined with ion chromatography-pulsed amperometric detection. R. Soc. Open Sci., **5** (2018): 172128. http://dx.doi.org/10.1098/rsos.172128.
18. Pattarathitiwat P., Chinvongamorn C., Sansenya S. Evaluation of Cyanide Content, Volatile Compounds Profile, and Biological Properties of Fresh and Boiled Sliced Thai Bamboo Shoot (*Dendrocalamus asper* Back.). Prev Nutr Food Sci., **26**(1) (2021): 92-99. https://doi.org/10.3746/pnf.2021.26.1.92.
19. Iliya M. J., Madumelu M. Determination of cyanide content in cassava tubers (*Manihot esculenta*) and apple seed (*Pyrus malus*). Int. J. Curr. Res. Chem. Pharm. Sci. **6**(2) (2019): 14-20. http://dx.doi.org/10.22192/ijcrcps.2019.06.02.003.
20. Nyamwamu C.N., Jeruto P., Njenga E., Wambu E., Arama S., Arama P.F. Determination of cyanide concentration levels among cassava (*Manihot esculenta Crantz*) germplasm in Kenya. Adv. in Nutri. and Food Sci., 1 (2025): 1-12. DOI: 10.37722/ANAFS.2025103.

DOI: 10.15625/vap.2025.0152

Tiền xử lý nguyên liệu bằng sóng siêu âm và sự hình thành sản phẩm phụ trong quá trình sản xuất ethanol không gia nhiệt ở nồng độ chất khô cao từ bột gạo

Tiền Tiến Nam[1], Nguyễn Chính Nghĩa[2], Nguyễn Tiến Cường[2], Phạm Tuấn Anh[2], Phạm Ngọc Hưng[2], Chu Kỳ Sơn[2,*]

[1]Trường Đại học Công Thương TP.HCM (HUIT),

Số 140 Lê Trọng Tấn, phường Tây Thạnh, Thành phố Hồ Chí Minh

[2]Trường Hóa và Khoa học Sự sống (SCLS), Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST),

Số 1 Đại Cồ Việt, phường Bạch Mai, thành phố Hà Nội

[*]Email: *son.chuky@hust.edu.vn*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Công nghệ dịch hóa, đường hóa và lên men đồng thời ở nồng độ chất khô cao (Simultaneous Liquefaction, Saccharification and Fermentation at Very High Gravity – SLSF-VHG) là một hướng tiếp cận tiên tiến và hiệu quả trong sản xuất ethanol từ nguyên liệu giàu tinh bột. SLSF là quy trình "không nấu" (no-cook), trong đó tinh bột được thủy phân và lên men trực tiếp ở nhiệt độ thường thông qua sự phối hợp của hỗn hợp enzyme amylase (α-amylase và glucoamylase) và nấm men đồng thời trong cùng một thiết bị phản ứng [1]. Khi áp dụng quy trình này với điều kiện VHG (tức là nồng độ chất khô ≥ 270 g/L) cho phép tạo ra nồng độ ethanol cao hơn đáng kể so với các phương pháp lên men truyền thống [2]. SLSF-VHG mang lại nhiều lợi ích như giảm chi phí sản xuất, giảm thất thoát đường do nhiệt, giảm tiêu hao năng lượng và nước làm mát, đồng thời làm giảm áp lực thẩm thấu ban đầu lên tế bào nấm men thông qua kiểm soát hàm lượng đường tự do ở mức thấp trong suốt quá trình lên men [2, 3]. Các nghiên cứu gần đây đã chứng minh hiệu quả vượt trội của quy trình SLSF-VHG từ gạo, nồng độ ethanol trong dịch lên men đạt gần 18% v/v trong 96 giờ lên men với hiệu suất lên men 90,29% ở nồng độ chất khô 310,8 g/L [2].

Tuy nhiên, việc áp dụng SLSF-VHG trong điều kiện không gia nhiệt vẫn còn một số tồn tại như tăng lượng enzyme sử dụng do nguyên liệu không được xử lý nhiệt, khả năng tiếp xúc giữa enzyme với cơ chất bị hạn chế, thời gian lên men tương đối dài so với các quy trình sản xuất ethanol đang vận hành hiện nay. Cụ thể với nồng độ chất khô 325 g/L, điều kiện tối ưu nhất khi lên men theo quy trình SLSF-VHG có thời gian kết thúc lên men ở 120 giờ với hiệu suất lên men là 87,68% [4], trong khi đó một số quy trình có gia nhiệt ở nồng độ chất khô cao thời gian lên men chỉ từ 60 – 72 giờ [5, 6]. Gần đây, công nghệ xử lý bằng sóng siêu âm (ultrasound) đã được chú ý như một giải pháp tiềm năng để cải thiện hiệu quả thủy phân tinh bột. Tác động cơ học và hiệu ứng tạo bong bóng khí từ sóng siêu âm giúp phá vỡ cấu trúc hạt tinh bột, làm tăng diện tích tiếp xúc với enzyme, đồng thời giảm độ nhớt của huyền phù, từ đó hỗ trợ quá trình thủy phân tinh bột hiệu quả hơn [7]. Các nghiên cứu chỉ ra rằng kết hợp xử lý siêu âm và enzyme trong hệ enzyme-tinh bột mang lại hiệu quả tích cực, làm gia tăng đáng kể độ thủy phân so với chỉ tiền xử lý tinh bột bằng siêu âm. Thật vậy, kết hợp xử lý siêu âm đã làm gia tăng khả năng thủy phân và hiệu suất tạo nhiên liệu sinh học trên một số cơ chất [8-10]. Với khả năng thúc đẩy mạnh mẽ tốc độ và hiệu suất thủy phân, đặc biệt đối với các cấu trúc tinh bột khó phân giải như amylopectin, siêu âm đang mở ra nhiều triển vọng ứng dụng trong sản xuất chất tạo ngọt từ tinh bột, các ngành chế biến thực phẩm và nhiên liệu sinh học [7]. Ngoài ra, các nghiên cứu cũng đã chỉ ra rằng sóng siêu âm cũng có khả năng làm thay đổi cấu trúc không gian của enzyme, dẫn đến sự thay đổi thuận lợi trong hoạt tính xúc tác của enzyme, từ đó thúc đẩy tốc độ phản ứng thủy phân tinh bột [9].

Quá trình lên men ethanol ở điều kiện SLSF-VHG tạo thành các sản phẩm phụ như glycerol (8,7 g/L), methanol (3,03 g/L), rượu bậc cao (545,4 mg/L), este (23,6 mg/L), aldehyde (80,7 mg/L), axit lactic (0,88 g/L) và axit acetic (0,26 g/L) [2]. Những hợp chất này không chỉ làm giảm hiệu suất chuyển hóa ethanol mà còn ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm cuối cùng, đặc biệt là ethanol dùng trong thực phẩm. Các nghiên cứu chủ yếu phân tích các sản phẩm phụ khi kết thúc quá trình lên men và hàm lượng các chất này tương đối cao hơn so với các quy sản xuất cồn hiện nay do lên men ở nồng độ chất khô cao [2]. Tuy nhiên, chưa có nhiều thông tin về quá trình hình thành các sản phẩm phụ này, đặc biệt là trong quy trình SLSF-VHG từ gạo. Việc nghiên cứu đặc điểm hình thành, cơ chế ảnh hưởng và giải pháp kiểm soát hoặc tận dụng các sản phẩm phụ này là cần thiết để tối ưu hóa toàn bộ quy trình sản xuất.

Mục tiêu của nghiên cứu này nhằm đánh giá tính khả thi và hiệu quả của quy trình sản xuất ethanol không gia nhiệt ở điều kiện VHG kết hợp với tiền xử lý bằng sóng siêu âm, thông qua việc khảo sát thời gian và hiệu suất lên men, đặc tính sản phẩm phụ và tiềm năng ứng dụng khi kết hợp các điều kiện này trong sản xuất ethanol từ nguyên liệu gạo.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Nguyên liệu chính được sử dụng là loại gạo IR50404 (Long An, Việt Nam). Gạo được nghiền thành bột bằng máy nghiền búa qua lưới phân loại 1,0 mm. Độ ẩm của bột gạo 11,2 ± 0,2 %, hàm lượng tinh bột của bột gạo là 79,0 ± 0,7 %.

Chế phẩm nấm men khô thương mại Ethanol Red (Saccharomyces cerevisiae) được cung cấp bởi Fermentis (CH Pháp). Nấm men được hoạt hóa bằng nước ở 35 °C trong 15-30 phút trước khi đưa vào hỗn hợp dịch lên men.

Các chế phẩm enzyme StargenTM 002, Fermgen 2.5X (IFF, USA). Amigase Mega L (DSM – Food Specialties – Beverage Ingredients).

Hóa chất sử dụng cho nghiên cứu là các loại hóa chất được cung cấp bởi Sigma-Aldrich (USA), HiMedia (Ấn Độ).

2.2. Bố trí thí nghiệm

Trên cơ sở quy trình SLSF-VHG ở nồng độ chất khô 325 g/L [4], quy trình SLSF-VHG kết hợp tiền xử lý siêu âm được thực hiện với số điều chỉnh nhỏ. Bột gạo được hòa trộn với nước trong các bình lên men 250 mL để đạt được nồng độ chất khô 325 g chất khô/L. Hỗn hợp trên được điều chỉnh về pH=4,5 bằng dung dịch H_2SO_4 10%. Các chế phẩm enzyme bao gồm Stargen 002 (1560 GAU/kg RF), Amigase Mega L (0,035% w/w), Fermgen 2.5X (600 SAPU/kg RF) được bổ sung vào dịch bột gạo và trộn đều. Dịch bột gạo chứa enzyme được đem đi tiền xử lý bằng thiết bị siêu âm (VCX750 – Ultrasonic Processor, Sonics & Materials, USA) sử dụng đầu dò đường kính 10 mm với tần số 22 kHz, công suất 250W, nhiệt độ 55 °C và thời gian xử lý siêu âm 30 phút [7] (quy trình SLSF-VHG không có công đoạn tiền xử lý này). Sau khi xử lý siêu âm, dung dịch được làm nguội về 30 ^oC và bổ sung KH_2PO_4 (4,8 mM), nấm men Ethanol Red® ($3,5\times10^7$ tế bào/mL). Quá trình lên men được thực hiện ở nhiệt độ 30 ^oC trong 120 giờ lấy mẫu phân tích sau mỗi 24 giờ lên men. Trong 24 giờ đầu dịch lên men được khuấy trộn liên tục với tốc độ khuấy 50 vòng/phút.

2.3. Phương pháp phân tích

Mẫu phân tích được thu thập và xử lý theo phương pháp của Tien Nam và cộng sự (2022) [2]. Đường khử của dịch lên men được xác định bằng phương pháp dùng thuốc thử DNS (3,5-dinitro salicylic acid) [11], đường tổng được xác định bằng phương pháp thủy phân bằng acid HCl 2% sau đó xác định bằng phản ứng với thuốc thử DNS.

Ethanol, methanol, axit lactic, axit acetic, glycerol được xác định bằng phương pháp Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC - Agilent 1290, Santa Clara, CA, USA) [5] đầu dò RID (G1362A) với cột sắc ký Aminex HPX 87H column (Bio-Rad, Hercules, USA). Dịch lên men được ly tâm 5000 rpm trong 5 phút, pha loãng

đến nồng độ thích hợp sau đó lọc qua màng lọc 0,22 µm. Điều kiện chạy HPLC như sau: áp suất 52 bar, nhiệt độ cột 40 ^oC, tốc độ dòng 0,5 mL/min, pha động H_2SO_4 nồng độ 5 mM, thể tích mẫu tiêm 20 µL [2]. Tổng axit hữu cơ được xác định bằng máy chuẩn độ điện thế SI Analytics TitroLine® 7000 Titrator (Đức) với dung dịch chuẩn là NaOH 0,1N, kết quả quy về H_2SO_4 với đơn vị tính bằng g/L. Hiệu suất lên men (HSLM) được tính theo mô tả của Gohel và Duan (2012) [1].

Các sản phẩm phụ khác như acetaldehyde (AOAC 972.08, 2000), rượu bậc cao (quy về isobutanol) và ethyl acetate (AOAC 968.09, 2000).

Hình thái của bột gạo được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope - SEM). Bột gạo được chuẩn bị theo phương pháp của Tien Nam và cộng sự (2022) [2], được chụp bằng kính SEM (JSM-IT200, Jeol, Tokyo, Nhật Bản) với độ phóng đại 5000 lần và điện thế 5 kV.

2.4. Xử lý số liệu

Tất cả các thí nghiệm được tiến hành lặp lại ba lần, và kết quả được trình bày dưới dạng giá trị trung bình ± độ lệch chuẩn. Phân tích phương sai một yếu tố (ANOVA) được sử dụng để đánh giá sự khác biệt giữa các nhóm, với mức ý nghĩa thống kê $p \leq 0,05$. Việc xử lý số liệu được thực hiện bằng phần mềm Statgraphics Centurion 19 (Statgraphics Technologies, Inc., Plains, Virginia, USA).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nồng độ ethanol, đường và hiệu suất lên men

Việc ứng dụng tiền xử lý siêu âm trước quy trình SLSF-VHG giúp tăng hiệu quả chuyển hóa tinh bột thành ethanol trong lên men từ gạo nồng độ chất khô cao. Theo Wang và cộng sự (2020), sóng siêu âm đã tác động tạo ra các bong bóng khí làm phá vỡ cấu trúc tinh bột, gia tăng diện tích tiếp xúc cho enzyme, từ đó thúc đẩy sự giải phóng đường khử nhanh chóng hơn [12]. Điều này thể hiện rõ qua kết quả thực nghiệm được trình bày trong Bảng 1, hiệu suất lên men ở 72 giờ khá thấp (85,25%), sau 96 giờ lên men, nồng độ ethanol trong dịch lên men đạt 18,29% v/v và tiếp tục tăng nhẹ tới 18,36% v/v sau 120 giờ. Hiệu suất lên men của quy trình đạt 87,82% tại 96 giờ lên men, không có sự khác biệt về nồng độ ethanol, hiệu suất lên men so với 120 giờ cho thấy khả năng kết thúc lên men diễn ra ở 96 giờ.

Bảng 1. Nồng độ ethanol, đường tổng, đường khử và hiệu suất lên men của quy trình SLSF-VHG kết hợp tiền xử lý bằng sóng siêu âm

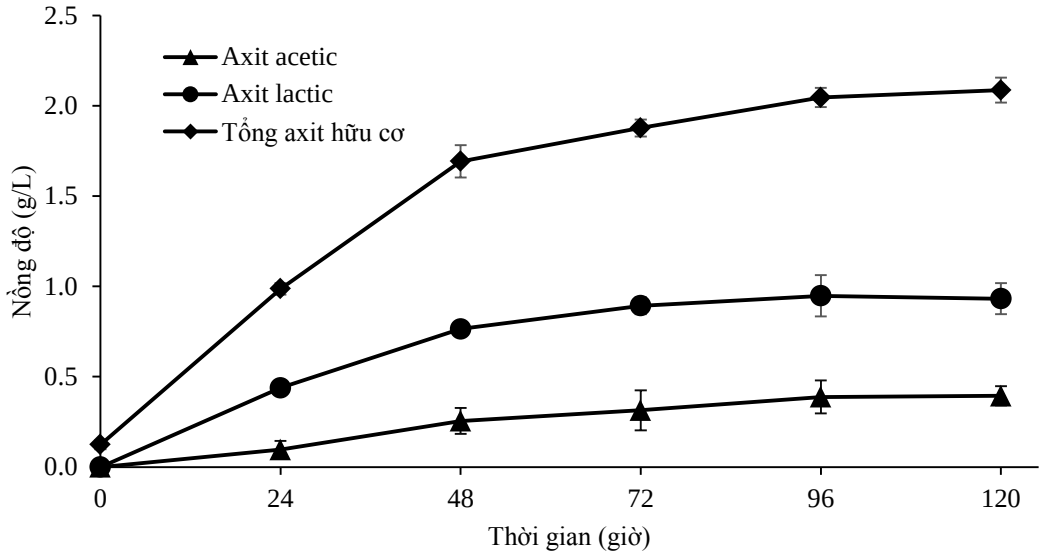
Thành phần		Thời gian lên men (giờ)		
	0	72	96	120
Ethanol (% v/v)	-	$17,75±0,16^a$	$18,29±0,1^b$	$18,36±0,13^b$
HSLM (%)	-	$85,25±0,75^a$	$87,82±0,48^b$	$88,19±0,62^b$
Đường tổng (g/L)	$321,42±5,51^a$	$35,37±2,14^b$	$28,62±4,95^c$	$24,37±2,56^c$
Đường khử (g/L)	$45,74±4,28^a$	$5,92±1,57^b$	$8,72±2,64^b$	$14,14±3,80^c$

HSLM: hiệu suất lên men; giá trị trung bình ± độ lệch chuẩn (SD) của ba thí nghiệm lặp lại; ký hiệu (a, b, c) trên mỗi hàng thể hiện sự khác biệt có ý nghĩa với mức p < 0,05.

Theo nghiên cứu trước đây của chúng tôi, quy trình SLSF-VHG ở nồng độ 325 g/L không áp dụng tiền xử lý siêu âm tại 96 và 120 giờ đạt được nồng độ ethanol là 17,89 và 18,26% v/v tương ứng với hiệu suất lên men là 85,93 và 87,68%, thời gian kết thúc lên men là 120 giờ [4]. Như vậy, ở cùng 96 giờ lên men, quy trình có tiền xử lý siêu âm (trong 30 phút) đã đạt được hiệu suất lên men cao hơn gần 2% v/v và rút ngắn thời gian lên men 24 giờ so với không tiền xử lý. Việc cải thiện thời gian lên men ethanol trong điều kiện không gia nhiệt ở nồng độ chất khô cao khá khó khăn, ngay cả việc sử dụng tăng lượng enzym cũng không hiệu quả [4]. Điều này càng khẳng định việc tiền xử lý siêu âm trong quy trình SLSF-VHG giúp tối ưu hóa quá trình thủy phân - đường hóa, gia tăng tốc độ và hiệu quả chuyển hóa cơ chất thành ethanol, từ đó nâng cao hiệu suất lên men và rút ngắn thời gian lên men.

Đường tổng lượng đường còn lại trong dịch lên men tương đối thấp từ thời điểm 96 giờ lên men (dưới 30 g/L) cho thấy phần lớn cơ chất đã được chuyển hóa thành các sản phẩm trong quá trình lên men (Bảng 1). Tuy nhiên, hàm đường khử tương đối cao và có xu hướng tăng nhẹ từ 96 giờ, chứng tỏ rằng ở giai đoạn cuối quá trình lên men nấm men hầu như không chuyển hóa đường thành ethanol. Điều này cho thấy tác động của nồng độ chất khô và của nồng độ cồn tích lũy cao ảnh hưởng đến nấm men và hiệu suất lên men trong quy trình SLSF-VHG.

3.2. Axit hữu cơ



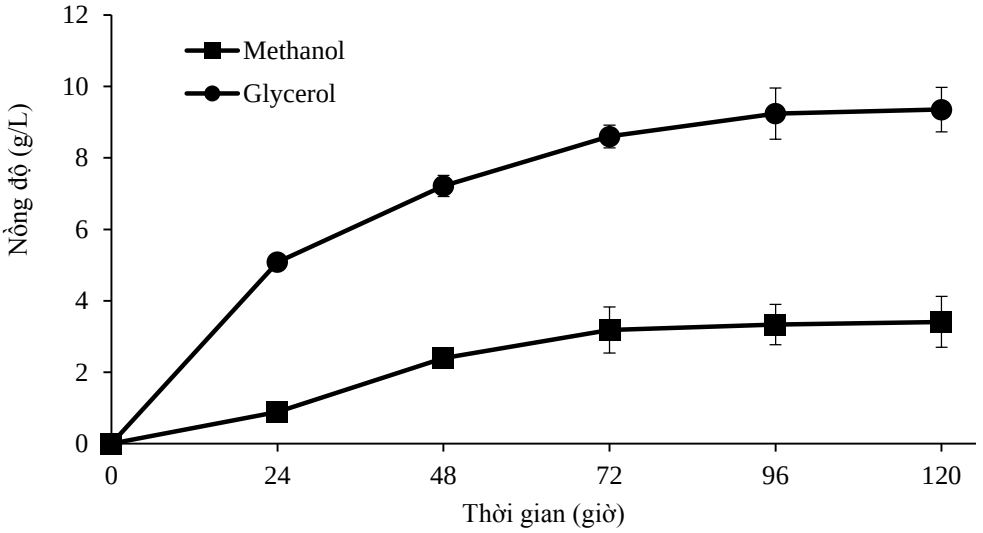
Hình 1. Biến đổi axit hữu cơ trong quá trình lên men theo công nghệ SLSF-VHG

Kết quả trên Hình 1 cho thấy quá trình lên men có sự tăng dần của nồng độ axit lactic, axit acetic và tổng axit hữu cơ. Tuy nhiên tốc độ tăng nhanh nồng độ chủ yếu xảy ra trước 48 giờ lên men, sau đó nồng độ axit hữu cơ tăng chậm lại. Nồng độ axit lactic tăng nhanh và chiếm tỷ lệ lớn trong tổng axit hữu cơ, đạt giá trị tối đa khoảng 0,95 g/L ở 96 giờ và sau đó giữ ổn định đến cuối quá trình (120 giờ). Trong khi đó, axit acetic có nồng độ thấp hơn rõ rệt, chỉ đạt khoảng 0,39 g/L tại 120 giờ, nhỏ hơn nhiều so với axit lactic. Các kết quả này có giá trị cao hơn đôi chút so với nghiên cứu tương tự không áp dụng tiền xử lý bằng siêu âm [2, 13] và không vượt quá giới hạn nồng độ ức chế nấm men theo kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả Narendranath [14]. Tổng axit hữu cơ tăng mạnh trong 48 giờ đầu, đạt trên 1,7 g/L, sau đó tiếp tục tăng nhẹ đến cuối quá trình lên men, đạt trên 2,0 g/L ở 120 giờ. Điều này cho thấy axit lactic là sản phẩm axit chủ đạo trong quá trình lên men, đóng góp phần lớn vào tổng axit hữu cơ, trong khi axit acetic chiếm tỷ lệ nhỏ hơn, ngoài ra có thể có mặt một số axit hữu cơ khác. Các vi khuẩn có thể tiêu thụ cơ chất trong dịch lên men tạo ra axit lactic và axit acetic làm giảm sản lượng ethanol trong quá trình lên men và giảm hiệu quả kinh tế khi sản xuất [15]. Do đó, các kết quả này cho thấy lên men trong quy trình SLSF-VHG có ưu điểm là khả năng tạo axit hữu cơ tương đối thấp.

3.3. Methanol và glycerol

Kết quả theo dõi sự biến đổi nồng độ methanol và glycerol trong quá trình lên men cho thấy sự tương đồng về xu hướng biến đổi của hai chất này, nhưng nồng độ có sự khác nhau rõ rệt (Hình 2). Nồng độ glycerol tăng mạnh và nhanh trong 72 giờ đầu, đạt khoảng 8,6 g/L, sau đó quá trình tăng chậm lại và đạt xấp xỉ 9,4 g/L ở 120 giờ, trong khi không siêu âm nồng độ glycerol là 8,7 g/L [2]. Đây là một sản phẩm phụ thường thấy trong quá trình lên men ethanol, có vai trò quan trọng giúp nấm men cân bằng áp suất thẩm thấu và duy trì hoạt động sống khi nồng độ cồn và áp suất thẩm thấu trong môi trường tăng cao. Kết quả này phù hợp với nhiều công bố trước, như ghi nhận của Puligundla và cộng sự (2018) [16] và nghiên cứu không dùng

siêu âm của Tien Nam và cộng sự (2022) [2], cho thấy glycerol thường đạt đỉnh nhanh và ổn định dần ở giai đoạn sau của quá trình lên men, đặc biệt trong điều kiện lên men nồng độ chất khô cao.



Hình 2. Biến đổi methanol và glycerol trong quá trình lên men theo công nghệ SLSF-VHG

Trong khi đó, methanol hình thành với hàm lượng thấp hơn và tốc độ tích lũy chậm hơn, chỉ đạt tối đa khoảng 3,2 g/L (tương đương 17,5 g/L cồn 100^o) ở thời điểm 72 giờ và nồng độ hầu như không thay đổi cho đến 120 giờ lên men. Sự hình thành methanol được giải thích chủ yếu do sự phân giải pectin trong nguyên liệu [2]. Mức methanol ghi nhận trong nghiên cứu này cao hơn đôi chút so với quy trình lên men không tiền xử lý siêu âm [2], điều này được giải thích do nồng độ chất khô trong nghiên cứu này cao hơn. So với Tiêu chuẩn quốc gia Việt Nam (TCVN 7043:2013) đối với rượu trắng chưng cất thì hàm lượng methanol cao hơn 8,7 lần. Đây là một độc chất nguy hiểm khi sử dụng nên có thể được loại bỏ trong quá trình chưng cất ethanol.

3.4. Aldehyde, este và rượu bậc cao

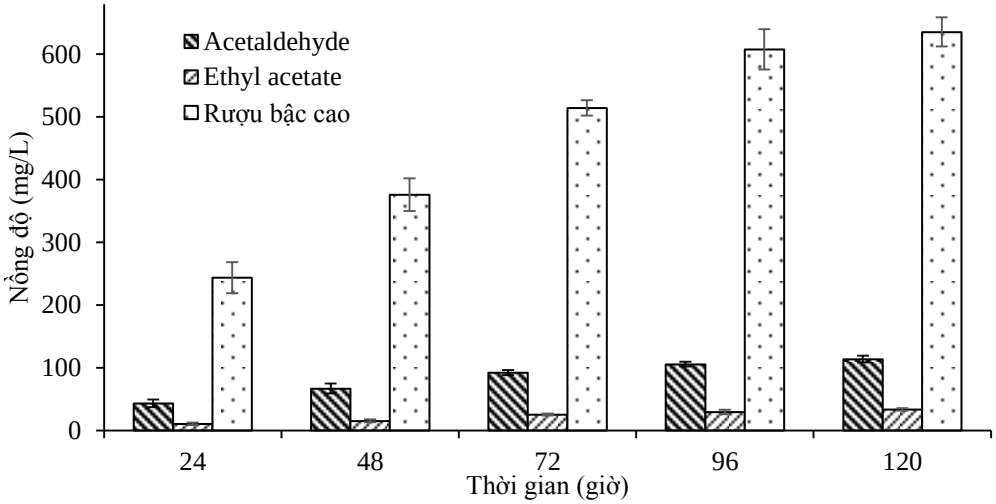
Aldehyde, este và rượu bậc cao là những chất tạo nên hương vị của sản phẩm rượu [17]. Tuy nhiên chúng cũng tạo ra mùi khó chịu và có thể ảnh hưởng tiêu cực đến người sử dụng nếu có mặt trong rượu với hàm lượng vượt quá quy định [18]. Sự biến đổi nồng độ các chất này theo thời gian lên men được trình bày trong Hình 3.

Nồng độ rượu bậc cao tăng nhanh và đạt tới trên 600 mg/L ở 96 giờ sau đó tăng không đáng kể. Đây là nồng độ khá phù hợp với báo cáo của Puligundla và cs (2018) [16] cho rằng ở điều kiện lên men nồng độ cao, rượu bậc cao thường tích lũy mạnh do sự chuyển hóa của nấm men khi chất dinh dưỡng, đặc biệt là axit amin dồi dào. Điều này đã được chứng minh do sự thủy phân protein trong bột gạo của enzyme protease (Fermgen 2.5X) thông qua hàm lượng thừa nitơ amin tự do (FAN) trong quá trình lên men [4]. SLSF-VHG không dùng siêu âm ở nồng độ chất khô 310,8 g/L, tổng hàm lượng rượu bậc cao là 545,4 mg/L có giá trị thấp hơn so với nghiên cứu này [2], sự khác biệt này là do khác nhau về nồng độ chất khô của hai quy trình. Rượu bậc cao cũng là sản phẩm phụ có giá trị được sử dụng trong mỹ phẩm và công nghiệp thường được thu hồi trong phân đoạn chưng cất ethanol.

Nồng độ acetaldehyde cũng tăng nhanh trước 72 giờ lên men và thay chậm sau thời gian này, khoảng trên 100 mg/L ở thời điểm kết thúc lên men. Các aldehyde được hình thành do quá trình khử carboxyl của phân tử pyruvat và là chất trung gian trong quá trình chuyển hóa thành ethanol trong quá trình đường phân. Kết quả này có giá trị cao hơn khá nhiều so với nghiên cứu tương tự không xử lý siêu âm [2]. Tương tự như aldehyde, sự biến đổi của este cũng có xu hướng tương tự nhưng có nồng độ thấp hơn nhiều (dưới 35 mg/L).

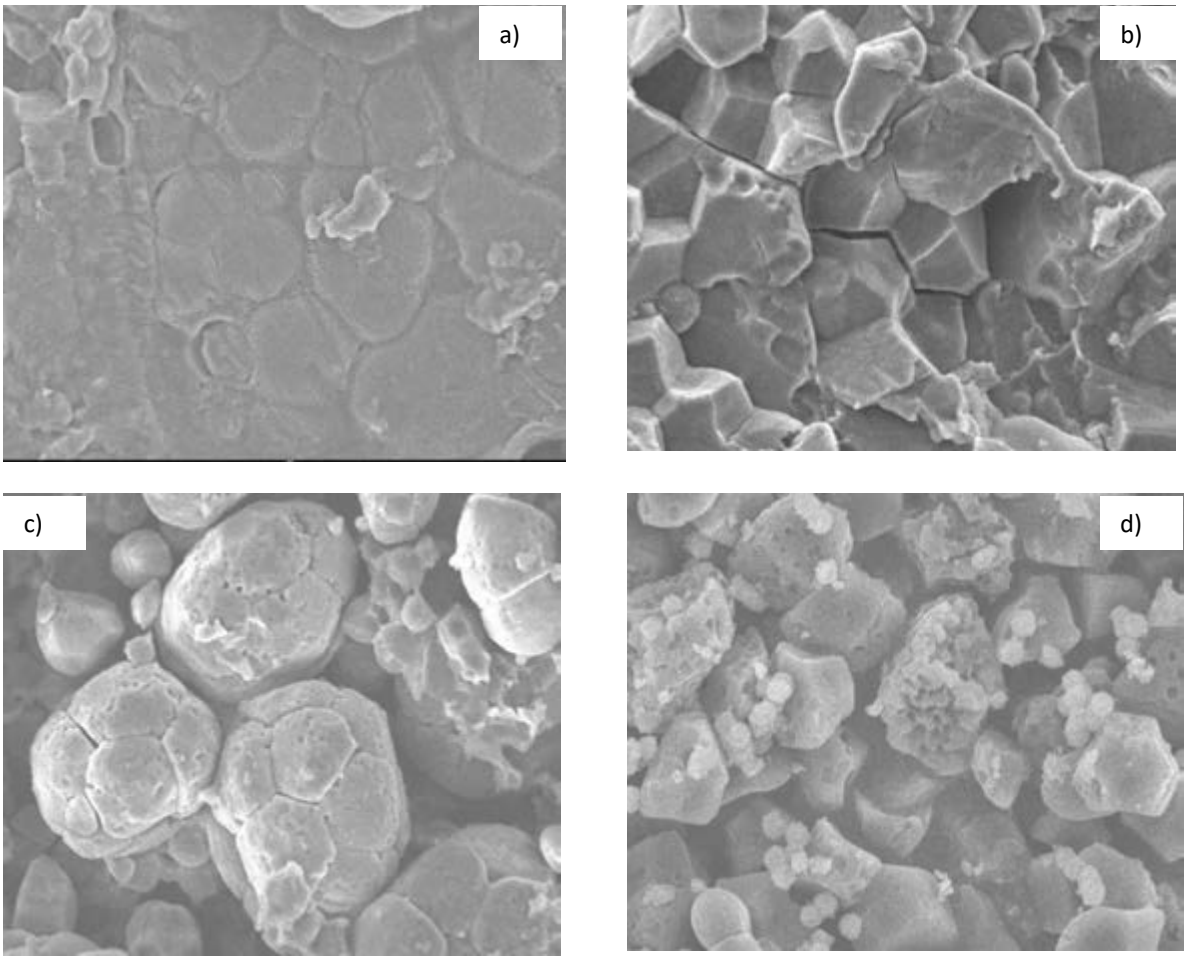
Đặc điểm của quy trình SLSF-VHG có sử enzyme protease để thủy phân protein trong bột gạo. Các kết quả đã công bố trước đó đã cho thấy ảnh hưởng của protease đối với việc hình thành aldehyde, este và rượu

bậc cao trong các giai đoạn của quá trình lên men [2]. Nghiên cứu này đã bổ sung xu hướng hình thành và cho thấy tác động của sóng siêu âm không ảnh hưởng lớn đến nồng độ các hợp chất này trong dịch lên men.



Hình 3. Sự tạo thành acetaldehyde, ethyl acetate và rượu bậc cao (quy về isobutanol) trong quá trình lên men

3.5. Quan sát hình thái bột gạo bằng SEM



Hình 4. Ảnh SEM quá trình lên men SLSF-VHG có tiền xử lý siêu âm
a): Bột gạo ban đầu; b) Sau khi tiền xử lý siêu âm; c) Bột gạo sau 4 giờ lên men; d) Bột gạo sau 12 giờ lên men.

Hình thái các mẫu bột gạo ở các trạng thái khác nhau trong quá trình tiền xử lý siêu âm và lên men bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) được trình bày trong Hình 4. Bột gạo ban đầu (a) có bề mặt trơn nhẵn gồm các tế bào tinh bột (gồm các hạt tinh bột được bao quanh bởi vách tế bào) có cấu trúc nguyên vẹn với các thành phần khác nằm xen kẽ nhau. Sau tiền xử lý siêu âm (b), bề mặt các hạt tinh bột xuất hiện nhiều lỗ nhỏ khá nông (do emzym tác động), còn bề mặt bột gạo xuất hiện các vết nứt sâu và một số nhóm hạt tinh bột, hạt tinh bột được tách khỏi bề mặt bột gạo. Ở 4 giờ lên men (c), nhiều nhóm hạt tinh bột được tách ra khỏi bột gạo, cấu trúc bắt đầu trở nên xốp hơn, nhiều hạt có dấu hiệu rạn nứt sâu, số lượng và kích thước lỗ trên bề mặt tinh bột tăng lên rõ rệt, thể hiện enzyme bắt đầu xúc tác mạnh. Đến 12 giờ lên men (d), phần lớn các hạt tinh bột đã bị phá vỡ, xuất hiện các cấu trúc rỗng, các vết nứt lớn, một số hạt tinh bột bị phá hủy, chứng tỏ quá trình thủy phân và lên men đã diễn ra với cường độ cao. Kết quả này cho thấy tiền xử lý siêu âm đã làm yếu đi và phá vỡ cấu trúc ban đầu của hạt gạo, tạo điều kiện thuận lợi cho enzyme tiếp cận, tấn công mạnh vào bên trong cấu trúc bột gạo, từ đó thủy phân bột gạo nhanh hơn, làm rút ngắn thời gian cần thiết để giải phóng đường và các chất dinh dưỡng phục vụ quá trình lên men. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Karimi và cộng sự (2014), xử lý siêu âm làm tăng sự phân rã của các hạt tinh bột, tăng tốc độ thủy phân tinh bột do làm lộ ra diện tích bề mặt lớn hơn cho enzyme tác động, từ đó tăng cường sự giải phóng các loại đường có thể lên men và nâng cao hiệu suất sản xuất ethanol [19]. Theo Lomthong và cộng sự (2022), hình ảnh SEM của bột gạo lức tím sau khi được xử lý siêu âm với enzyme iKnowZyme® trong 20 phút, cho thấy tác dụng của sóng siêu âm làm trương nở và phá vỡ các hạt bột gạo [20]. Như vậy, việc áp dụng siêu âm là giải pháp hiệu quả nhằm nâng cao hiệu suất thủy phân, tạo thuận lợi cho lên men rút ngắn thời gian, nâng cao hiệu quả chuyển hóa cơ chất thành đường khử như các kết quả đã trình bày ở trên.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã chứng minh rằng tiền xử lý siêu âm kết hợp enzyme là giải pháp hiệu quả trong quy trình dịch hóa, đường hóa và lên men đồng thời ở nồng độ chất khô cao (SLSF-VHG) từ gạo. Siêu âm đã phá vỡ cấu trúc hạt tinh bột, tạo điều kiện thuận lợi cho enzyme tác động, giúp quá trình thủy phân diễn ra nhanh và triệt để hơn, góp phần nâng cao khả năng giải phóng đường và rút ngắn thời gian lên men đáng kể. Phân tích SEM xác nhận sự phá vỡ mạnh cấu trúc tinh bột sau khi xử lý siêu âm, đồng thời theo dõi các chỉ tiêu phụ như methanol, glycerol, axit hữu cơ, aldehyde, este và rượu bậc cao cho thấy mức độ tăng nhanh nồng độ chủ yếu xảy ra trong khoảng thời gian đầu lên men (trước 72 giờ). Kết quả này cũng khẳng định lợi ích vượt trội của việc phối hợp siêu âm và enzyme: vừa nâng cao hiệu suất sản xuất ethanol, rút ngắn đáng kể thời gian lên men. Công nghệ này hứa hẹn mở rộng ứng dụng trong sản xuất ethanol từ nguyên liệu nông nghiệp của Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. V. Gohel, G. Duan (2012), No-Cook Process for ethanol production using Indian broken rice and pearl millet, Int. J. Microbiol., Vol. 2012, 1-9.
2. T.N. Tien, T.C. Nguyen, C.N. Nguyen, T.T. Nguyen, T.A. Pham, N.H. Pham, S. Chu-Ky (2022), Protease increases ethanol yield and decreases fermentation time in no-cook process during very-high-gravity ethanol production from rice, Process Biochem., Vol. 117, 10-18.
3. S. Chu-Ky, T.H. Pham, K.L.T. Bui, T.T. Nguyen, K.D. Pham, H.D.T. Nguyen, H.N. Luong, V.P. Tu, T.H. Nguyen, P.H. Ho, T.M. Le (2016), Simultaneous liquefaction, saccharification and fermentation at very high gravity of rice at pilot scale for potable ethanol production and distillers dried grains composition, Food Bioprod. Process., Vol. 98, 79-85.
4. Tiền Tiến Nam (2023), Nghiên cứu quy trình dịch hóa, đường hóa và lên men ethanol đồng thời ở nồng độ chất khô cao từ gạo, Luận án Tiến Sĩ, Đại học Bách khoa Hà Nội.
5. C.N. Nguyen, T.M. Le, S. Chu-Ky (2014), Pilot scale simultaneous saccharification and fermentation at very high gravity of cassava flour for ethanol production, Ind. Crops Prod., Vol. 56, 160-165.
6. P. Chan-u-tit, L. Laopaiboon, P. Jaisil, P. Laopaiboon (2013), High Level Ethanol Production by Nitrogen and Osmoprotectant Supplementation under Very High Gravity Fermentation Conditions, Energies, Vol. 6, 884-899.

7. D. Wang, F. Hou, X. Ma, W. Chen, L. Yan, T. Ding, X. Ye, D. Liu (2020), Study on the mechanism of ultrasound-accelerated enzymatic hydrolysis of starch: Analysis of ultrasound effect on different objects, Int. J. Biol. Macromol., Vol. 148, 493-500.
8. R. Abreu-Naranjo, J.E. Lucero Yupangui, E. Guardado Yordi, M. Lara-Fiallos, J.M. Pais-Chanfrau, A. Pérez Martínez (2025), Evaluation of Taro (*Colocasia esculenta*) as a Raw Material for Bioethanol Production Through Ultrasound-Assisted Enzymatic Hydrolysis, Fermentation, Vol. 11, 1-14.
9. A.H. Sebayang, M.H. Hasan, O.H. Chyuan, S. Dharma, A.H. Bahar, A.S. Silitonga, F. Kusumo (2017), Enzymatic hydrolysis using ultrasound for bioethanol production from durian (*Durio zibethinus*) seeds as potential bio fuel, Chem. Eng. Trans., Vol. 56, 553-558.
10. M. Karimi, B. Jenkins, P. Stroeve (2014), Ultrasound irradiation in the production of ethanol from biomass, Renew. Sustain. Energy Rev., Vol. 40, 400-421.
11. G.L. Miller (1959), Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar, Anatical Chem., Vol. 31, 426-428.
12. D. Wang, F. Hou, X. Ma, W. Chen, L. Yan, T. Ding, X. Ye, D. Liu (2020), Study on the mechanism of ultrasound-accelerated enzymatic hydrolysis of starch: Analysis of ultrasound effect on different objects, Int. J. Biol. Macromol., Vol. 148, 493-500.
13. M. Krajang, K. Malairuang, J. Sukna, K. Rattanapradit, S. Chamsart (2021), Single-step ethanol production from raw cassava starch using a combination of raw starch hydrolysis and fermentation, scale-up from 5-L laboratory and 200-L pilot plant to 3000-L industrial fermenters, Biotechnol. Biofuels, Vol. 14, 1-15.
14. N. V Narendranath, K.C. Thomas, W.M. Ingledew (2001), Effects of acetic acid and lactic acid on the growth of Saccharomyces cerevisiae in a minimal medium, J. Ind. Microbiol. Biotechnol., Vol. 26, 171-7.
15. K.A. Jacques, T.P. Lyons, D.R. Kelsall (2003), The Alcohol Textbook 4th Edition, 4th ed., Nottingham University Press.
16. P. Puligundla, D. Smogrovicova, C. Mok, V.S.R. Obulam (2018), A review of recent advances in high gravity ethanol fermentation, Renew. Energy, Vol. 133, 1366-1379.
17. Y. Qin, J.A. Shin, K.T. Lee (2020), Determination of acetaldehyde, methanol and fusel oils in distilled liquors and sakès by headspace gas chromatography, Food Sci. Biotechnol., Vol. 29, 331-337.
18. N. Nemestóthy, L. Gubicza, E. Fehér, K. Bélafi-Bakó (2008), Biotechnological utilisation of fusel oil, a food industry by-product a kinetic model on enzymatic esterification of i-amyl alcohol and oleic acid by Candida antárctica lipase B, Food Technol. Biotechnol., Vol. 46, 44-50. https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=34893 (accessed June 3, 2021).
19. M. Karimi, B. Jenkins, P. Stroeve (2014), Ultrasound irradiation in the production of ethanol from biomass, Renew. Sustain. Energy Rev., Vol. 40, 400-421.
20. T. Lomthong, S. Siripornvisal, P. Khunnamwong (2022), Ultrasound-assisted enzymatic hydrolysis of broken Riceberry rice for sugar syrup production as a substrate for bacterial cellulose facial mask development, J. Appl. Biol. Biotechnol., Vol. 10, 96-101.

Ultrasound pretreatment and co-product formation in no-cook process at very high gravity for ethanol production from rice

Abstract. Ultrasound pretreatment combined with enzymes significantly increased efficiency and markedly shortened the fermentation time in no-cook process at very high gravity ethanol production from rice. In this study, rice flour (RF) suspended in water (325 g/L dry matter) was pretreated using a combination of enzymes Stargen 002 (1560 GAU/kg RF), Amigase Mega L (0.035% w/w), and Fermgen 2.5X (600 SAPU/kg RF) together with ultrasound waves (frequency 22 kHz, power 250 W, temperature 55 °C for 30 minutes) before yeast inoculation. Under the influence of ultrasound, the rice flour structure was disrupted, allowing enzymes easier access and facilitating faster and more complete hydrolysis. At a dry rice flour

concentration of 325 g/L, ultrasound pretreatment resulted in an ethanol concentration of 18.29% v/v, with fermentation time completed in 96 hours shortening the fermentation time by 24 hours and increased the fermentation efficiency by 1,89% compared to the fermentation process without ultrasound pretreatment. The study also investigated the formation of byproducts such as methanol, glycerol, organic acids, aldehydes, esters, and higher alcohols, which affect the quality of distilled ethanol, most co-products were produced in the greatest amounts before 72 hours of fermentation. The results confirm the outstanding benefits of ultrasound–enzyme pretreatment in enhancing the efficiency of ethanol production from starchy raw materials.

Keywords: Ultrasound, no-cook process, very high gravity, ethanol, rice and co-product.

DOI: 10.15625/vap.2025.0153

Phân lập một số hợp chất từ lá cây chân chim không cuống quả

Trần Thị Thảo Vy[1], Nguyễn Tấn Phát[2,*]

[1]*Khoa Công nghệ Thực phẩm, Trường Đại học Nha Trang, Khánh Hòa*

[2]*Trường Đại học Sư phạm TPHCM, Phường Chợ Quán, Thành phố Hồ Chí Minh*

*Email: *vyttt@ntu.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Trong bối cảnh xã hội hiện nay, nhu cầu chăm sóc và nâng cao sức khỏe ngày càng trở thành mối quan tâm hàng đầu. Nhiều loại thuốc tổng hợp đã bộc lộ những tác dụng phụ không mong muốn, do đó việc nghiên cứu, khai thác các nguồn dược liệu tự nhiên đang được chú ý mạnh mẽ. Nhân sâm là vị thuốc bổ đứng đầu, còn gọi là thuốc trường sinh, đã được con người tín nhiệm từ lâu đời. Tuy nhiên, Nhân sâm khó trồng, hiếm, thời gian thu hoạch lâu, giá thành cao nên trong khoảng 50 năm qua các nhà khoa học trong và ngoài nước vẫn tìm kiếm những loài khác thuộc họ *Araliaceae* (Nhân sâm hay còn gọi là Ngũ gia bì) [1] để thay thế Nhân sâm cho một số tác dụng: bổ, tăng lực, chống stress và đã phát hiện nhiều loài có tác dụng sinh thích nghi và tăng lực tương tự Nhân sâm như họ Ngũ gia bì chân chim (*Schefflera heptaphylla* (L.) *Frodin*), Sâm Mỹ (*Panax quinquefolium* L.), Tam thất (*Panax notoginseng* (Burk.) F.H.Chen), Sâm Việt Nam (*Panax vietnamensis* Ha et. Grushv.). Chúng góp phần trong việc dự phòng và điều trị các bệnh lý gây bởi stress vật lý và tâm lý ảnh hưởng đến sự hằng định nội môi của cơ thể con người và là nguyên nhân của những căn bệnh thời đại như ung thư, tim mạch, trầm cảm. Chân chim không cuống quả thuộc họ Nhân sâm (*Araliaceae*) [1]. Cây chân chim không có cuống, chúng thường mọc thành chùm 3-7 quả hay riêng lẻ, hình cầu có 5 cạnh, khi chín thì có màu cam [2]. Dược chất được chiết xuất từ loài này có tác dụng làm tăng cường thể lực và giảm căng thẳng [1]. Theo các tài liệu trong và ngoài nước hiện nay, những nghiên cứu về thành phần hóa học của loài chân chim không cuống quả còn khá hạn chế. Trong báo cáo này từ phân đoạn cao EtOAc, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu sơ bộ về thành phần hóa học và đã phân lập được 2 hợp chất flavonoid và 5-p-trans-coumaroylquinic acid. Các hợp chất được chúng tôi phân lập trong nghiên cứu này chưa từng được báo cáo trước đây từ loài này ở Việt Nam, góp phần bổ sung dữ liệu hóa học cho chi *Schefflera* nói riêng và họ Nhân sâm (*Araliaceae*) nói chung.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu được cung cấp bởi Trung tâm trồng và chế biến cây thuốc Đà Lạt.

2.2. Hóa chất

Silica gel (230–240 mesh, Merck); dung dịch sulfuric acid (H_2SO_4) 10% trong ethanol (EtOH); ethyl acetate (EtOAc); methanol (MeOH); chloroform ($CHCl_3$); n-hexan; dimethyl sulfoxide (DMSO) và natri sulfate khan (Na_2SO_4).

2.3. Chiết xuất và phân lập

Bột của lá cây chân chim không cuống quả (1,5 kg) chiết với 3 L EtOH 96%, sau đó cô quay dưới áp suất thấp loại dung môi thu được cao thô EtOH (180 g). Tiếp đó, thêm vào khoảng 400 mL nước cất và tiến hành chiết cao này bằng phương pháp chiết lỏng - lỏng với n-hexane và EtOAc thu được cao EtOAc (15 g).

Cao EtOAc (15 g) sẽ được tiến hành sắc ký cột pha thường với hệ dung môi tăng dần n-hexan/EtOAc/MeOH theo tỷ lệ (50/50/0; 25/75/0; 0/100/0; 0/90/10; 0/80/20). Thu được 5 phân đoạn EI (1 g); EII (367 mg); EIII (6 g); EIV(1,1 g) và EV (1,3 g).

Thực hiện sắc ký cột hấp phụ silica gel trên phân đoạn EIII với hệ dung môi $CHCl_3$/MeOH từ (100/0) và tăng dần độ phân cực cho tới (40/60) sau cùng là 100% MeOH. Chúng tôi thu được 4 phân đoạn tương ứng E.III.A-E.III.D.

Ở phân đoạn E.III.A thu được chất kết tinh màu vàng hình kim ta tiến hành rửa và cho kết tinh lại nhiều lần trong hệ dung môi $CHCl_3$/MeOH (95/5) và kiểm tra lại trên TLC, hiện vết bằng đèn UV và bằng cách phun xịt thuốc thử H_2SO_4 10% trong EtOH, hơ nóng bản sắc ký trên bếp điện, chất này được gọi là **SS01** (30 mg). Tiếp tục tiến hành sắc ký cột hấp phụ silica phân đoạn E.III.A với hệ dung môi $CHCl_3$/MeOH (80/20; 60/40 cho đến 0/100). Ta thu được 20 mg bột màu vàng. Kiểm tra lại trên TLC hệ dung môi $CHCl_3$/MeOH/$H_2$0 (80/20/2), hiện vết bằng đèn UV và bằng cách phun xịt thuốc thử H_2SO_4 10% trong EtOH, hơ nóng bản sắc ký trên bếp điện ta thu được 1 vết màu vàng. Chất này được gọi là **SS02**.

Tiến hành sắc ký cột hấp phụ silica gel trên cao của phân đoạn IIIB nhiều lần với hệ dung môi giải ly $CHCl_3$/MeOH từ (90/10) và tăng dần độ phân cực cho tới (65/35) sau cùng là 100% MeOH. Kết quả thu được 42 mg tinh thể màu trắng dạng kim được đem rửa giải bằng dung môi MeOH và đem kết tinh lại nhiều lần trong hệ dung môi $CHCl_3$/MeOH (85/15). Kiểm tra lại trên TLC bằng ba hệ dung môi khác nhau, hiện vết bằng đèn UV và bằng cách phun xịt thuốc thử H_2SO_4 10% trong EtOH, hơ nóng bản sắc ký trên bếp điện thu được vết tròn màu cam lợt. Chất này được gọi là **SS03**.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chất SS01 (Kaempferol 3-O-[6''-O-(p-trans-coumaroyl)]-β-D-glucopyranoside)

Phổ HR-ESI-MS cho mũi ion phân tử giả với *m/z:* $[M+Na]^+$ = 617,1289, cho phép xác định công thức phân tử là $C_{30}H_{26}O_{13}$ (so với lý thuyết 617,1266) và pic ion giả phân tử với *m/z:* $[2*M+Na]^+$ = 1211,2549.

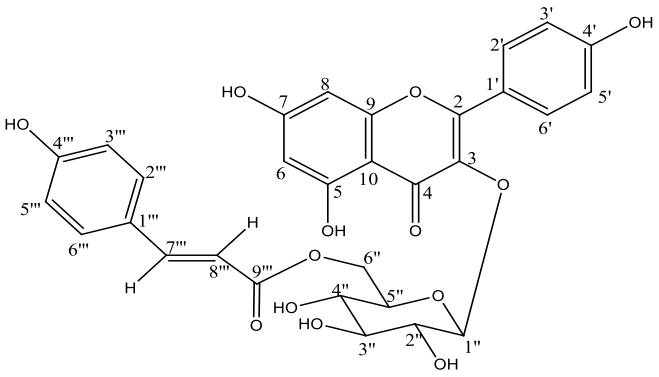
Phổ ^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6,) của **SS01** cho các tín hiệu proton: 8 proton methine vòng thơm (-CH=) ghép cặp *ortho* với nhau: 1 cặp ở δ_H 7,98 (2H, *d, J* = 8,5 Hz, H-2', H-6') và 6,85 (2H, *d, J* = 9,0 Hz, H-3', H-5'); 1 cặp ở δ_H 7,36 (2H, *d, J* = 8,5 Hz, H-2''', H-6''') và 6,78 (2H, *d, J* = 8,5 Hz, H-3''', H-5'''); 2 proton methine vòng thơm (-CH=) ghép cặp *meta* với nhau ở δ_H 6,38 (1H, *d, J* = 2,0 Hz, H-8) và 6,14 (1H, *d, J* = 2,0 Hz, H-6); chứng tỏ **SS01** có 3 vòng thơm, 1 vòng 4 nhóm thế và 2 vòng 2 nhóm thế đối xứng. Ngoài ra, **SS01** còn có: 2 proton methine ghép *trans* ở δ_H 7,34 (1H, *d, J* = 16,0 Hz, H-7''') và 6,10 (1H, *d, J* = 16,0 Hz, H-8'''); 1 proton anomer ở δ_H 5,44 (1H, *d, J* = 7,0 Hz, H-1'') ứng với 1 carbon anomer ở δ_C 101,0 (C-1''); 2 proton của nhóm methylene mang oxy (-CH_2-O) ở δ_H 4,26 (1H, *dd, J* = 1,5 và 11,5Hz, H-6"b) và 4,03 (1H, *dd, J* = 6,5 và 12,0Hz, H-6"a); 4 proton methine mang oxy (-CH-O) ở δ_H 3,36 (1H, *m*, H-5''), 3,17-3,29 (3H, *m*, H-2'', H-3'', H-4''); 1 proton của nhóm hydroxyl tạo cầu hydro ở δ_H 12,56 (1H, s, OH-5).

Phổ ^{13}C-NMR kết hợp với DEPT90, DEPT135 cho thấy **SS01** có 30 carbon: 2 carbon carbonyl ở δ_C 177,4 (C-4); 166,1 (C-9'''); 7 carbon methine vòng thơm mang oxy ở δ_C 156,4 (C-2); 133,1 (C-3); 161,3 (C-5); 164,2 (C-7); 156,4 (C-9); 160,0 (C-4'); 159,8 (C-4'''); 3 carbon bậc bốn vòng thơm ở δ_C 103,9 (C-10); 120,8 (C-1'); 124,9 (C-1'''); 10 carbon methine vòng thơm ở δ_C 98,8 (C-6); 93,7 (C-8); 130,8 (C-2',C-6'); 115,1 (C-3', C-5'); 130,1 (C-2''', C-6'''); 115,7 (C-3''', C-5'''); 2 carbon methine ngoài vòng ở δ_C 144,6 (C-7'''); 113,6 (C-8'''); 1 carbon anomer ở δ_C 101,0 (C-1''); 4 carbon methine mang oxy ở δ_C 74,1 (C-2'') 76,2 (C-3''); 70,0 (C-4''); 74,2 (C-5''); 1 carbon methylene mang oxy ở δ_C 63,0 (C-6''). Điều này chứng tỏ **SS01** là 1 flavonoid glycoside với đơn vị đường là 6 carbon mạch nhánh là coumaroyl.

Dựa vào các dữ liệu phổ HR-ESI-MS, ^{1}H, ^{13}C-NMR, kết hợp với phổ DEPT, HSQC, HMBC, và so sánh với tài liệu [3] Bảng 1, chúng tôi khẳng định **SS01** là Kaempferol 3-O-[6''-O-(p-trans-coumaroyl)]-β-D-glucopyranoside. Đây là một flavonoid có hoạt tính chống oxy hóa và kháng viêm mạnh, giúp bảo vệ tế bào khỏi tổn thương do stress oxy hóa [3].

Bảng 1. Số liệu phổ ^{13}C (125MHz), ^{1}H–NMR (500MHz), HMBC của SS01 và chất so sánh với tài liệu [3]

Vị trí	Chất SS01 (DMSO-d_6)			Chất so sánh (DMSO-d_6) [3]	
	^{13}C–NMR δ ppm	^{1}H–NMR δ ppm (Số H, dạng mũi, J = Hz)	HMBC ^{1}H→^{13}C	^{13}C–NMR(125MH δ ppm	^{1}H–NMR (500 MHz) δ ppm (Số H, dạng mũi, J = Hz)
2	156,4			156,4	
3	133,1			133,1	
4	177,4			177,4	
5	161,1			161,2	
6	98,8	6,14 (1H, *d*, *J* = 2,0)	C5, C7, C8, C10	98,8	6,15 (1H, *d*, *J* = 2,0)
7	164,2			164,2	
8	93,7	6,38 (1H, *d*, *J* = 2,0)	C6, C7, C9, C10	93,7	6,38 (1H, *d*, *J* = 2,0)
9	156,4			156,3	
10	103,8			103,9	
1’	120,8			120,8	
2’	130,8	7,98 (1H, *d*, *J* = 8,5)	C2, C3’, C4’,C5’, C6’	130,9	7,98 (1H, *dd*, *J* = 1,5 và 9,0)
3’	115,1	6,85 (1H, *d*, *J* = 9,0)	C1’, C4’, C5’	115,1	6,85 (1H, *dd*, *J* = 1,5 và 9,0)
4’	160,0			160,0	
5’	115,1	6,85 (1H, *d*, *J* = 9,0)	C1’, C3’, C4’	115,1	6,85 (1H, *dd*, *J* = 1,5 và 9,0)
6’	130,8	7,98 (1H, *d*, *J* = 8,5)	C2, C2’, C3’,C4’, C5’	130,9	7,98 (1H, *dd*, *J* = 1,5 và 9,0)
1’’	101,0	5,44 (1H, *d*, *J* = 7,5)	C3	101,0	5,44 (1H, *d*, *J* = 7,5)
2’’	74,1	3,17-3,29 (1H, m)	C3’’	74,1	3,17-3,29 (1H, m)
3’’	76,2	3,17-3,29 (1H, *m*)	C4’’,C5’’	76,2	3,17-3,29 (1H, *m*)
4’’	70,0	3,17-3,29 (1H, *m*)	C3’’	70,0	3,17-3,29 (1H, *m*)
5’’	74,2	3,36 (1H, *m*)	C3’’, C4’’,C8’’	74,2	3,36 (1H, *m*)
6’’	63,0	4,26 (1H, *dd*, *J* = 1,5 và 11,5Hz, H6”b) 4,03 (1H, *dd*, *J* = 6,5 và 12,0 Hz, H6”a)		63,0	4,26 (1H, *dd*, *J* = 1,5 và 12,0 Hz, H6”b) 4,02 (1H, *dd*, *J* = 6,5 và 12,0 Hz, H6”a)
1’’’	124,9			124,9	
2’’’	130,1	7,36 (1H, *d*, *J* = 8,5)		130,1	7,37 (1H, *d*, *J* = 8,5)
3’’’	115,8	6,78 (1H, *d*, *J* = 8,5)		115,8	6,78 (1H, *d*, *J* = 8,5)
4’’’	159,8			159,8	
5’’’	115,8	6,78 (1H, *d*, *J* = 8,5)		115,8	6,78 (1H, *d*, *J* = 8,5)
6’’’	130,1	7,36 (1H, *d*, *J* = 8,5)		130,2	7,37 (1H, *d*, *J* = 8,5)
7’’’	144,6	7,34 (1H, *d*, *J* = 16,0)		144,6	7,34 (1H, *d*, *J* = 16,0)
8’’’	113,6	6,10 (1H, *d*, *J* = 16,0)		113,6	6,12 (1H, *d*, *J* = 16,0)
9’’’	166,1			166,2	
OH5		12,56 (1H, s)	C5, C6, C10		12,58 (1H, s)



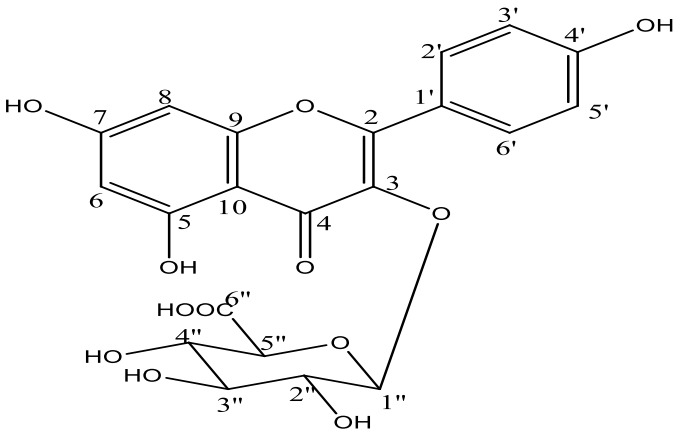
Hình 1. Kaempferol 3-*O*-[6’’-*O*-(*p-trans*-coumaroyl)]-β-D-glucopyranoside

3.2. Chất SS02 (Kaempferol 3-O-β-D-glucuronopyranoside)

Phổ HR-ESI-MS cho pic ion giả phân tử với *m/z:* $[M+Na]^+$ = 485,0697, cho phép xác định công thức phân tử là $C_{21}H_{18}O_{12}$.

Phổ ^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*$_6$) của **SS02** cho các tín hiệu proton: 4 proton methine vòng thơm (-CH=) ghép cặp *ortho* với nhau ở δ_H 8,03 (2H, *d*, *J* = 9,0 Hz, H-2’, H-6’) và 6,87 (2H, *d*, *J* = 8,5 Hz, H-3’, H-5’); 2 proton methine vòng thơm (-CH=) ghép cặp *meta* với nhau ở δ_H 6,40 (1H, *d*, *J* = 2,0 Hz, H-8) và 6,18 (1H, *d*, *J* = 1,5 Hz, H-6); chứng tỏ **SS02** có 2 vòng thơm, 1 vòng 4 nhóm thế và 1 vòng 2 nhóm thế đối xứng. Ngoài ra, **SS02** còn có: 1 proton anomer ở δ_H 5,40 (1H, *d*, *J* = 7,5 Hz, H-1’’); 4 proton methine mang oxy (-CH-O) ở δ_H 3,38-3,42 (1H, *m*, H-5’’), 3,25-3,30 (1H, *m*, H-4’’); 3,20-3,26 (2H, *m*, H-2’’, H-3’’).

Phổ ^{13}C-NMR kết hợp với DEPT90, DEPT135 cho thấy **SS02** có 21 carbon: 2 carbon carbonyl ở δ_C 177,4 (C-4); 171,0 (C-6’’); 6 carbon methine vòng thơm mang oxy ở δ_C 156,3 (C-2); 133,2 (C-3); 161,1 (C-5); 164,4 (C-7); 156,4 (C-9); 160,1 (C-4’); 2 carbon bậc bốn vòng thơm ở δ_C 103,8 (C-10); 120,6 (C-1’); 6 carbon methine vòng thơm ở δ_C 98,8 (C-6); 93,7 (C-8); 131,0 (C-2’, C-6’); 115,1 (C-3’, C-5’); 1 carbon anomer ở δ_C 101,2 (C-1’’); 4 carbon methine mang oxy ở δ_C 73,9 (C-2’’); 76,1 (C-3’’); 71,7 (C-4’’); 75,1 (C-5’’). Điều này khẳng định **SS02** là 1 flavonoid glycoside với đơn vị đường là 6 carbon. Ngoài ra, carbon anomer ở δ_C 101,2 (C-1’’) tương ứng với carbon carbonyl ở δ_C 171,0 (C-6’’); chứng tỏ đơn vị đường là *O-D*-glucuronat.



Hình 2. Kaempferol 3-O-β-D-glucuronopyranoside

Từ việc phân tích các dữ liệu phổ HR-ESI-MS, ^{1}H, ^{13}C-NMR, kết hợp với phổ DEPT, HSQC, HMBC, và so sánh với tài liệu [4] bảng 2; chúng tôi khẳng định **SS02** là Kaempferol 3-O-β-D-glucuronopyranoside. Hợp chất này có khả năng chống viêm và oxy hóa khá tốt [4].

Bảng 2. Số liệu phổ ^{13}C (125MHz), ^{1}H–NMR (500MHz), HMBC của SS02 và chất so sánh với tài liệu [4]

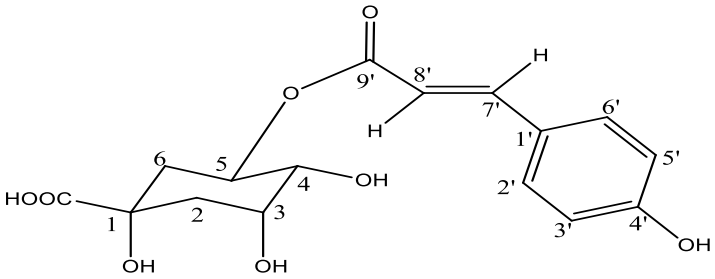
Vị trí	Chất SS02 (DMSO-d_6)			Chất so sánh (DMSO-d_6) [4]	
	^{13}C–NMR δ ppm	**^{1}H–NMR δ ppm (Số H, dạng mũi, J = Hz)**	**HMBC $^{1}H \rightarrow ^{13}C$**	**^{13}C–NMR (125MHz) δ ppm**	**^{1}H–NMR (500 MHz)δ ppm (Số H, dạng mũi, J = Hz)**
2	156,3			156,2	
3	133,2			133,1	
4	177,4			177,2	
5	161,1			161,1	
6	98,8	6,18 (1H, *d*, *J* = 1,5)	C5, C7, C8, C10	98,7	6,22 (1H, *d*, *J* = 1,5)
7	164,4			164,3	
8	93,7	6,40 (1H, *d*, *J* = 2,0)	C6, C7, C9, C10	93,6	6,43 (1H, *d*, *J* = 2,0)
9	156,4			156,4	
10	103,8			103,7	
1’	120,6			120,6	
2’	131,0	8,03 (1H, *d*, *J* = 9,0)	C2, C3’, C4’, C5’, C6’	130,8	8,04 (1H, *d*, *J* = 8,8)
3’	115,1	6,87 (1H, *d*, *J* = 8,5)	C1’,C4’,C5’	115,2	6,89 (1H, *d*, *J* = 8,8)
4’	160,1			160,0	
5’	115,1	6,87 (1H, *d*, *J* = 8,5)	C1’,C3’,C4’	115,2	6,89 (1H, *d*, *J* = 8,8)
6’	131,0	8,03 (1H, *d*, *J* = 9,0)	C2, C2’, C3’, C4’, C5’	130,8	8,04 (1H, *d*, *J* = 8,8)
1’’	101,2	5,40 (1H, *d*, *J* = 7,5)	C3	101,3	5,46 (1H, *d*, *J* = 7,7)
2’’	73,9	3,20-3,26 (1H, *m*)	C3’’	73,7	
3’’	76,1	3,20-3,26 (1H, *m*)	C4’’,C5’’	76,0	
4’’	71,7	3,25-3,30 (1H, *m*)	C3’’	71,4	
5’’	75,1	3,38-3,42 (1H, *m*)	C3’’, C4’’,C8’’	75,5	
6’’	171,0			170,3	

3.3. Chất SS03 (5-p-trans-coumaroylquinic acid)

Phổ HR-ESI-MS cho pic ion giả phân tử với *m/z:* $[M+Na]^+$ = 361,0891 phép xác định công thức phân tử là $C_{16}H_{18}O_8$ (so với lý thuyết 361,0894).

Phổ ^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD, δ ppm) của **SS03** cho các tín hiệu proton: 4 proton methin vòng thơm (-CH=) ghép cặp *ortho* với nhau ở δ_H 7,48 (2H, *d*, *J* = 8,5 Hz, H2’, H6’) và 6,83 (2H, *d*, *J* = 8,5 Hz, H3’, H5’); 2 proton methin ghép *trans* ở δ_H 7,64 (1H, *d*, *J* = 16,0 Hz, H7’) và 6,33 (1H, *d*, *J* = 16,0 Hz, H8’); 3 proton methin mang oxy (-CH-O) ở δ_H 5,36 (1H, *td*, *J* = 4,5 và 9,5 Hz, H5), 4,19 (1H, *td*, *J* = 3,0 và 5,5 Hz,

H3), 3,75 (1H, *dd*, *J* = 3,5 và 8,5 Hz, H4); 4 proton của 2 nhóm methylen (-CH_2-) ở δ_H 2,25 (1H, *ddd*, *J* = 2,0, 4,5 và 13,5 Hz, H2b), 2,22 (1H, *dd*, *J* = 3,5 và 14,0 Hz, H6b) và 2,05-2,13 (1H, *m*, H2a, H6a).



Hình 3. 5-p-trans-coumaroylquinic acid

Bảng 3. Số liệu phổ ^{13}C (125MHz), ^{1}H–NMR (500MHz) của SS03 (CD_3OD) và chất so sánh tài liệu [5]

Vị trí	Chất SS03 (CD_3OD)				Chất so sánh (CD_3OD) [5]	
	^{13}C–NMR δ ppm	**^{1}H–NMR δ ppm (Số H, dạng mũi, J = Hz)**	**COSY ^{1}H→^{1}H**	**HMBC ^{1}H→^{13}C**	**^{13}C–NMR (75 MHz) δ ppm**	**^{1}H–NMR (300 MHz) δ ppm (Số H, dạng mũi, J = Hz)**
1	76,1				76,6	
2	38,8	H2a 2,10-2,13 (1H, *m*) H2b 2,25 (1H, *ddd*, *J* =2,0, 4,5 và 13,5)	H2a/H2b, H3 H2b/H2a, H3		38,6	2,01-2,29 (2H, *m*)
3	71,3	4,19 (1H, *td*, *J* = 3,0 và 5,5)	H2a, H2b, H4		72,4	3,90 (1H, *d*, *J* = 3,0)
4	73,5	3,75 (1H, *dd*, *J* = 3,0 và 8,5)	H3, H5		71,7	3,77 (1H, *dd*, *J* = 3,0 và 8,6)
5	72,0	5,36 (1H, *td*, *J* = 4,5 và 9,5)	H4, H6a, H6b		73,8	5,33 (1H, *m*)
6	38,2	H6a 2,05-2,09 (1H, *m*) H6b 2,20 (1H, *dd*, *J* = 3,5 và 14,0)	H6a/H6b, H5 H6b/H6a, H5	C5,C7,C8, C10	39,1	2,01-2,29 (2H, *m*)
1’	127,3				127,7	
2’	131,1	7,48 (1H, *d*, *J* = 8,5)	H3’		131,7	7,48 (1H, *d*, *J* = 8,6)
3’	116,8	6,83 (1H, *d*, *J* = 8,5)	H2’		117,3	6,84 (1H, *d*, *J* = 8,6)
4’	161,3				161,5	
5’	116,8	6,83 (1H, *d*, *J* = 8,5)	H6’		117,3	6,84 (1H, *d*, *J* = 8,6)
6’	131,1	7,48 (1H, *d*, *J* = 8,5)	H5’		131,7	7,48 (1H, *d*, *J* = 8,6)
7’	146,7	7,65 (1H, *d*, *J* = 16,0)	H8’		147,3	7,65 (1H, *d*, *J* = 16,0)
8’	115,4	6,34 (1H, *d*, *J* = 16,0)	H7’		115,6	6,34 (1H, *d*, *J* = 16,0)
9’	168,6				168,4	

Phổ ^{13}C-NMR kết hợp với DEPT90, DEPT135 cho thấy **SS03** có 16 carbon: 2 carbon carbonyl ở δ_C 177,0 (C7); 168,6 (C9’); 1 carbon methin vòng thơm mang oxy ở δ_C 161,3 (C4’); 1 carbon bậc bốn vòng thơm ở δ_C 127,3 (C1’); 4 carbon methin vòng thơm ở δ_C 131,2 (C2’, C6’); 116,8 (C3’, C5’); 2 carbon methin ngoài vòng ở δ_C 146,7 (C7’); 115,4 (C8’); 1 carbon methin bậc bốn mang oxy ở δ_C 76,1 (C1); 3 carbon methin mang oxy ở δ_C 73,5 (C4); 72,0 (C5); 71,3 (C3); 2 carbon methylen ở δ_C 38,8 (C2); 38,2 (C6). Chứng tỏ **SS03** là phenolic gắn với acid quinic.

Phổ COSY và HSQC xác nhận lại 1 đơn vị acid quinic. Bên cạnh đó, dựa vào hằng số ghép cặp *J* có thể thấy proton ở δ_H 4,19 (1H, *td*, *J* = 3,0 và 5,5 Hz, H3) phải ở vị trí xích đạo (*equatorial)*, proton ở δ_H 3,75 (1H, *dd*, *J* = 3,5 và 8,5 Hz, H4) và 5,36 (1H, *td*, *J* = 3,5 và 9,5 Hz, H5) phải ở vị trí trục (*axial).*

Tóm lại từ các dữ liệu phổ HR-ESI-MS, ^{1}H, ^{13}C-NMR, kết hợp với phổ DEPT, COSY, HSQC, HMBC, và so sánh với tài liệu [5]; chúng tôi khẳng định **SS03** là 5-p-trans-coumaroylquinic acid. Đây là một dẫn xuất phenolic có hoạt tính chống oxy hóa và kháng viêm đáng kể [5].

4. KẾT LUẬN

Qua quá trình tìm hiểu và nghiên cứu phân đoạn cao EtOAc từ lá cây chân chim không cuống quả thu hái tại Trung tâm Dược liệu Đà Lạt chúng tôi đã phân lập được 3 chất: Kaempferol 3-O-[6’’-O-(p-coumaroyl)]-β-D-glucopyranoside, Kaempferol 3-O-β-D-glucuronopyranoside và 5-p-trans-coumaroylquinic acid. Các chất này được công bố có hoạt tính sinh học khá tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tran C. L. - Study on the preparation of medicinal materials from three species (*Schefflera elliptica*, *Schefflera corymbiformis*, *Schefflera sp3*) of Araliaceae family with anti-stress and tonic effects. Ministry-level Project, Center for Ginseng and Medicinal Materials, Ho Chi Minh City (2004).
2. Vo D. H., Tran C. L., Duong H. T. Q. - Histological characteristics and preliminary chemical composition of leaves, stems, and roots of *Schefflera sp3* (fruitless Schefflera), J. Med. Mater. **6** (3) (2003) 161-167.
3. Timmers M. and Urban S. - On-line (HPLC-NMR) and off-line phytochemical profiling of the Australian plant, Lasiopetalum macrophyllum, Nat. Prod. Commun. **7** (5) (2012) 551-560.
4. Mostafa F. A., Gamal M. A., Sabrin I. R. M., and Ehab E. S. - Antioxidant and anti-inflammatory activities of phenolic constituents from *Primula elatior* L. aerial part, Int. J. Pharmacogn. Phytochem. Res. **6** (1) (2014) 74-78.
5. Yinrong L., Sun Y, Foo L.Y., McNabb W. C. and Molan A. L. - Phenolic glycosides of forage legume Onobrychis viciifolia, Phytochemistry. **55** (1) (2000) 67-75.

Isolation of several compounds from the leaves of *Schefflera sessiliflora*

Abstract. A preliminary phytochemical study was carried out on the ethyl acetate fraction of *Schefflera sessiliflora* leaves. Three compounds were isolated and identified: Kaempferol 3-O-[6’’-O-(p-coumaroyl)]-β-D-glucopyranoside, Kaempferol 3-O-β-D-glucuronopyranoside, and 5-p-trans-coumaroylquinic acid. Their structures were elucidated using MS, ^{1}H, ^{13}C, DEPT, and 2D NMR data. Results provide a basis for further phytochemical and pharmacological investigations of this species.

Keywords: Schefflera sessiliflora, kaempferol derivatives, coumaroylquinic acid.

DOI: 10.15625/vap.2025.0154

Nghiên cứu bào chế cao chiết từ cây đỏ ngọn *Cratoxylum prunifolium* Kurtz thành dạng nhũ tương đậm đặc ức chế nấm bệnh hại cây trồng

Vũ Mạnh Tân[1], Nguyễn Thị Thanh Thảo[2], Nguyễn Thị Phương Nhung[1], Vũ Đình Hoàng[1], Phí Huy Bách[3], Đặng Thị Hồng[4], Lê Đăng Quang[2], Phí Văn Toàn[5,*], Vũ Tiến Dũng[6]

[1]Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, Phường Bạch Mai, Hà Nội

[2]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội

[3]Trường Điện - Điện tử, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, Phường Bạch Mai, Hà Nội

[4]Công ty TNHH Dược NanoCare Việt Nam, Định Công Thượng, Phường Định Công, Hà Nội

[5]Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, Phường Bạch Mai, Hà Nội

[6]Công ty TNHH MTV Vắc xin và Sinh phẩm số 1, Số 1 Y ec xanh, Phường Hai Bà Trưng, Hà Nội

[*]Email: *toan.phivan@hust.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Việt Nam là quốc gia nông nghiệp với khí hậu nhiệt đới, diện tích đất nông lâm nghiệp khoảng 20 triệu ha, trong đó có 14 triệu ha gieo trồng. Điều kiện nóng ẩm, mưa nhiều thuận lợi cho cây trồng phát triển, song cũng tạo môi trường cho sâu bệnh, nấm và cỏ dại. Trong đó, bệnh do nấm chiếm khoảng 80% dịch hại trên trái cây, phổ biến là *Fusarium oxysporum*, *Phyto infestans* và *Colletotrichum acutatum* [1].

Cây đỏ ngọn (Thành ngạnh), tên khoa học *Cratoxylum prunifolium* Kurtz (*C. prunifolium* Kurtz), là dược liệu dân gian phổ biến ở miền núi phía Bắc, chứa flavonoid và saponosid có tác dụng chống oxy hoá, chống gốc tự do, hỗ trợ phòng ngừa xơ vữa mạch và rối loạn tuần hoàn não [2]. Nghiên cứu hiện đại cho thấy, dịch chiết từ lá và thân cây đỏ ngọn chứa nhiều hợp chất sinh học có hoạt tính sinh học cao, đặc biệt là các nhóm flavonoid, polyphenol và xanthone, có tác dụng ức chế vi khuẩn và nấm gây bệnh. Hoạt tính ức chế nấm của cao chiết cây đỏ ngọn được xác nhận qua các thử nghiệm *in vitro*, trong đó flavonoid từ cây thể hiện khả năng kháng nấm mạnh mẽ, ức chế sự phát triển của các chủng nấm gây hại. Tính chống oxy hóa cao của các hợp chất này cũng góp phần làm tăng hiệu quả bảo vệ thực vật khỏi các tác nhân gây bệnh [3].

Đặc tính sinh học ưu việt của cao chiết thực vật này mở ra tiềm năng ứng dụng trong nông nghiệp sinh học, góp phần bảo vệ cây trồng an toàn và bền vững. Do đó, việc nghiên cứu và phát triển chế phẩm dạng nhũ tương chứa cao chiết cây đỏ ngọn nhằm nâng cao hiệu quả duy trì hoạt tính, tăng khả năng thấm sâu và tương tác với bề mặt cây là hướng đi đầy triển vọng trong công tác phòng chống nấm bệnh cây trồng hiện nay.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Nguồn nguyên liệu lá cây đỏ ngọn được cung cấp bởi Công ty TNHH Dược NanoCare Việt Nam, (độ ẩm từ 5-10%). Lá cây đỏ ngọn được cắt với kích thước 1-3 cm rồi nghiền nhỏ thành bột với kích thước khoảng 0,5 mm rồi tiến hành ngâm chiết.

Hóa chất sử dụng gồm: tween 20, tween 60, propylene glycol (PG), cặn đáy của tinh dầu quế (đáy tháp chưng cất), nước cất, đường glucose, methanol, ethyl acetate. Dung môi công nghiệp được cất lại trước khi dùng.

Các thiết bị sử dụng gồm: máy cô quay chân không RV 10 Digital V (IKA, Đức), máy đồng hóa T 18 ULTRA TURRAX (IKA, Đức), tủ cấy vi sinh Human Lab (Hàn Quốc), máy đo quang phổ hồng ngoại Nicolet iS10 FT-IR (Thermo scientific, Mỹ), thiết bị tán xạ ánh sáng động phân tích cỡ hạt nano Zetasizer Nano-S90, Anh.

2.2. Phương pháp

2.2.1. Tạo cao chiết từ cây đỏ ngọn

Phương pháp chiết ngâm được sử dụng để thu dịch chiết từ lá đỏ ngọn. 3 kg lá đỏ ngọn (độ ẩm 8%) được nghiền thành bột (kích thước ~0,5 mm) và chiết bằng cách ngâm trong 5 L metanol 99% ở nhiệt độ phòng trong 7 ngày. Dịch chiết được lọc, sau đó cô quay chân không ở 65 ℃ để thu cao chiết và tái thu dung môi metanol. Các quá trình ngâm, lọc và cô quay được tiến hành lặp lại 3 lần.

2.2.2. Nghiên cứu bào chế nhũ tương đậm đặc

Thành phần hóa chất sử dụng trong nghiên cứu điều chế nhũ tương nano: cao chiết (400 mg), 3,9 mL tween 20 (31,25%), 3,9 mL tween 60 (31,25%), 3,9 mL PG (31,25%), 0,8 mL cặn đáy tinh dầu quế (6,25%). Quy trình tạo nhũ tương nano chứa cao chiết gồm: (1) cân lượng cao chiết cần thiết; (2) phối trộn tween 20, PG, tween 60 và cặn đáy tinh dầu quế theo tỉ lệ 1:1:1, khuấy đều trên máy đồng hóa ở 500 rpm trong 30 phút, tạo hệ đồng nhất; (3) bổ sung cao chiết đỏ ngọn, khuấy 15–25 phút ở tốc độ 1000 rpm đến khi thu được hệ nhũ tương đậm đặc đồng nhất. Sản phẩm thu được là nhũ tương nano đồng nhất màu nâu. So với kích động cơ học, kỹ thuật siêu âm tạo nhũ tương có kích thước giọt nhỏ hơn và ổn định nhiệt động lực học cao hơn, do đó duy trì ổn định lâu dài [2].

2.2.3. Phương pháp phân tích đặc điểm của nhũ tương đậm đặc

a) Phương pháp đo kích thước trung bình, độ đa phân tán, thế zeta

Sử dụng kỹ thuật tán xạ ánh sáng động để xác định kích thước hạt trung bình, chỉ số đa phân tán (PI) và giá trị thế zeta của nhũ tương nano. Phép đo được thực hiện trên thiết bị phân tích kích thước hạt (DLS), thế zeta và trọng lượng phân tử là thiết bị Zetasizer Nano-S90 (Anh). Mẫu được pha loãng bằng nước cất theo tỉ lệ 1:2500, khuấy đồng nhất và cho vào cuvet polystyrene. Các phép đo được tiến hành ở 25 ℃, độ nhớt 0,8872 cP, chỉ số khúc xạ 1,330 và lặp lại ba lần.

b) Phương pháp đo độ phân tán

Độ phân tán được xác định bằng cách pha loãng chế phẩm nhũ tương nano với nước cất ở ba tỉ lệ 200, 400, 800 lần. Lần lượt lấy 5 µL; 2,5 µL; 1,25 µL mẫu tương ứng, thêm 1 mL nước cất và khuấy đều. Sự phân tán được theo dõi tại các thời điểm 15 phút, 30 phút và 1 giờ.

2.2.4. Phương pháp thử nghiệm hoạt tính sinh học hệ nhũ tương nano chứa cao chiết

a) Phương pháp thử nghiệm định tính

Hoạt tính kháng nấm được xác định bằng phương pháp định tính trên môi trường Potato-Glucose Broth (PDB) pha loãng với nhũ tương nano ở các nồng độ. Trong mỗi eppendorf chứa 1000 µL môi trường PG, 5 µL nhũ tương pha loãng (200 lần, 400 lần, 800 lần) và 1 miếng nấm cấy; mỗi nồng độ được lặp lại hai lần. Đối chứng âm gồm 1000 µL môi trường PG và nấm không có nhũ tương. Tất cả mẫu được ủ ở 28 °C trong 48 giờ.

b) Phương pháp thử nghiệm định lượng

Hoạt tính kháng nấm được định lượng bằng phương pháp poisoned-food technique. Nấm được nuôi cấy trên môi trường Potato Dextrose Agar (PDA) có bổ sung nhũ tương nano và so sánh với đối chứng âm sau 3–5 ngày. Theo dõi và đo đường kính nấm bằng thước kẹp điện tử. Hiệu quả ức chế nấm được tính theo công thức:

$$\text{Hiệu quả ức chế} = \frac{Dc-Dt}{Dc-7}.100\%$$

trong đó: D_c: đường kính nấm trên đĩa petri đối chứng, mm; D_t: đường kính nấm trên đĩa có chứa nhũ tương nano, mm.

Nấm *Fusarium oxyspoum (FO)* và *Phytophthora palmivora (P-P)* được phân lập từ nguồn nấm thuần chủng lấy từ Viện Bảo vệ thực vật, bảo quản ở nhiệt độ 4 ^oC và đậy kín để tránh lây nhiễm chéo. Nấm *FO* và *P-P* được phân lập trên đĩa petri có sẵn môi trường PDA trong tủ cấy vi sinh, ở nhiệt độ 25 ^oC. Sau 3 ngày thu được nấm thuần chủng để tiến hành thử nghiệm hoạt tính kháng nấm của mẫu nhũ tương nano tạo thành.

Phương pháp làm môi trường sinh dưỡng:

Môi trường PDA/PDB được chuẩn bị bằng cách đun sôi 200 g khoai tây trong 1 L nước cất, lọc lấy dịch chiết, bổ sung 20 g glucose (và 15 g agar cho PDA), sau đó hấp tiệt trùng ở 121 °C trong 30 phút. Môi trường lỏng được phân phối vào bình, ống nghiệm hoặc đĩa petri trong điều kiện vô trùng; thạch nghiêng hoặc đĩa petri được chuẩn bị ngay sau khử trùng khi môi trường còn nóng chảy. Mặt thạch cần phẳng, nhẵn, dày khoảng 2 mm; sau 1–2 ngày kiểm tra vô trùng trước khi sử dụng [3].

Phương pháp cấy trên đĩa:

Trước khi tiến hành đổ đĩa và cấy nấm, tủ cấy được khử trùng bằng cồn và chiếu UV 30 phút; các dụng cụ như que cấy, dao, đục lỗ thạch được tiệt trùng bằng đèn cồn. Môi trường PDA lỏng được thanh trùng, để nguội đến nhiệt độ 40 ^oC. Sau đó thêm mẫu thử vào, lắc đều và đổ vào đĩa petri vô trùng. Nấm gây bệnh (đã phân lập, thuần chủng) được đục bằng dụng cụ đường kính 5 mm, cấy vào đĩa chứa mẫu thử; mỗi nồng độ lặp lại 3 lần. Ba đĩa đối chứng âm chỉ chứa PDA và nấm. Các đĩa được niêm kín bằng parafilm và theo dõi so sánh với đối chứng để đánh giá khả năng ức chế nấm [3].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả bào chế nhũ tương nano chứa cao chiết cây đỏ ngọn

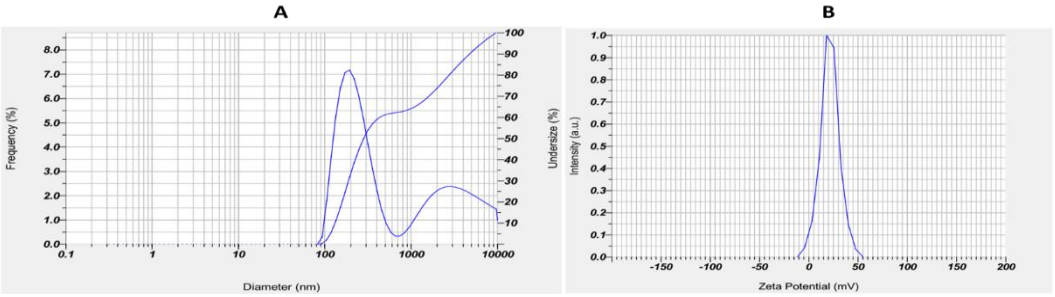
Hình 1. Hợp chất nhũ tương nano bào chế từ cây đỏ ngọn

Hệ nhũ tương được điều chế từ cao chiết *C. prunifolium* Kurtz cùng chất hoạt động bề mặt và dung môi theo phương pháp Mục 2.2.2, thu được chế phẩm như Hình 1.

Khả năng hòa tan được đánh giá trực quan bằng quan sát quang học (Hình 1): Mẫu có màu vàng nâu sẫm, dễ dàng phân tán trong nước cất sau khi khuấy nhẹ, tạo giọt dầu phân tán đều.

3.2. Kết quả đo zeta, kích thước hạt, kích thước giọt trung bình

Đo kích thước hạt bằng kĩ thuật DLS của hệ tạo thành có kích thước hạt trung bình là 483,5 nm. Chỉ số đa phân tán PI là 0,623 chứng tỏ hệ tạo thành có tính đồng nhất vừa phải [4]. Hình 2 cho thấy thế zeta +21,4 mV, cho thấy hệ nhũ tương bền, ổn định và tránh được hiện tượng tách lớp, kết tủa do hiệu ứng tương tác tĩnh điện [5].



Hình 2. Phân bố kích thước giọt nhũ tương (A) và thế zeta của nhũ tương; (B) xác định theo phương pháp DLS

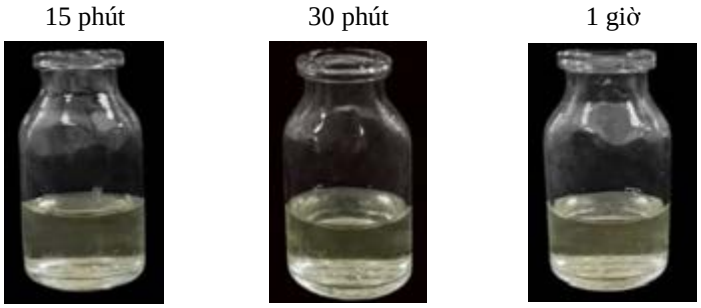
Các nghiên cứu trước đây của Lê Đăng Quang và cộng sự (2023) điều chế nhũ tương nano chiết xuất nghệ chứa curcuminoid thu được kích thước hạt trung bình là 203 nm, chỉ số đa phân tán (PI) là 0,322 và hệ vi nhũ tương bền, hạn chế tách lớp và kết tủa [6][7].

So sánh kết quả với các nghiên cứu trên, ta thấy rằng kết quả của hệ nhũ tương chứa cao chiết có các số đo về kích thước trung bình, chỉ số đa phân tán và thế zeta khá tốt và cần nghiên cứu nâng cao tính ổn định của các thông số của hệ nhũ tương đậm đặc cũng như hệ nano nhũ tương trong nước để phù hợp sử dụng trong phun tia giọt nhỏ khi ức chế nấm trên cây trồng.

3.3. Phương pháp đo độ phân tán

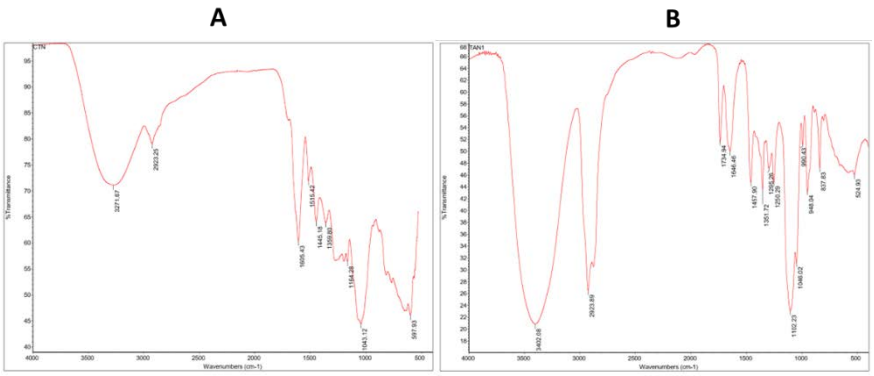
Trong nghiên cứu này, tween 20 được sử dụng làm chất hoạt động bề mặt kết hợp đồng hóa để tổng hợp nhũ tương chứa *C. prunifolium* Kurtz. Kết quả cho thấy nhũ tương đạt chất lượng cao khi pha loãng với nước cất ở các tỉ lệ nhất định: 200, 400, 800 lần.

Bảng 2. Cảm quan độ phân tán trong nước cất



Dựa vào Bảng 2 trên cho thấy được độ phân tán của hệ nhũ tương khá tốt, các hạt phân tán đều, không bị lắng hay nổi lớp dầu trên bề mặt, phản ánh đúng với chỉ số zeta.

3.4. Đặc điểm phổ FTIR của cao chiết *C. prunifolium* Kurtz



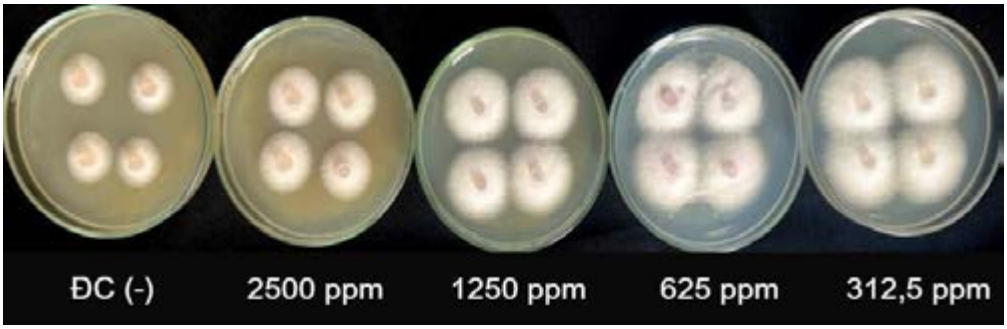
Hình 3. Phổ FTIR của cao chiết *C. prunifolium* (A) và nhũ tương đậm đặc (B)

Phân tích phổ FTIR cho thấy: các đám phổ IR ở khoảng 3402,08 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết của các nhóm hydroxyl (O-H) trong cấu trúc các hợp chất anthraquinone [8], 1102,23 cm^{-1} (C–O), 2923,89 cm^{-1} (–CH, alkane), 1646,46-1734,94 cm^{-1} (C=O, carbonyl và –COOH), 1457,9–1250,29 cm^{-1} (dao động biến dạng CH_2 , CH_3) và 990,43 cm^{-1} (vùng vân ngón tay). Kết hợp tài liệu tham khảo [9], nhận thấy mẫu chứa các đặc trưng IR của các hợp chất anthraquinones, flavonoids, cinnamaldehyde, xanthones, triterpenoids và một số hợp chất phenolic khác.

3.5. Hoạt tính ức chế vi sinh vật gây hại cây trồng của cao chiết và chế phẩm nhũ tương

3.5.1. Hoạt tính in vitro của cao chiết C. prunifolium Kurtz đối với chủng nấm FO và P-P

Các kết quả trong Hình 4 và Bảng 3, cho thấy rõ sự ảnh hưởng của cao chiết cây đỏ ngọn đối với sự phát triển của nấm *FO* trong môi trường PDA. So với mẫu đối chứng, cao chiết cho thấy hiệu quả ức chế tăng dần theo nồng độ. Cụ thể, khi nồng độ cao chiết tăng từ 0 - 2500 ppm, đường kính nấm giảm đáng kể từ 35,1 mm xuống còn 13,2 mm. Điều này tương ứng với hiệu quả ức chế lên tới 78% ở nồng độ cao nhất.

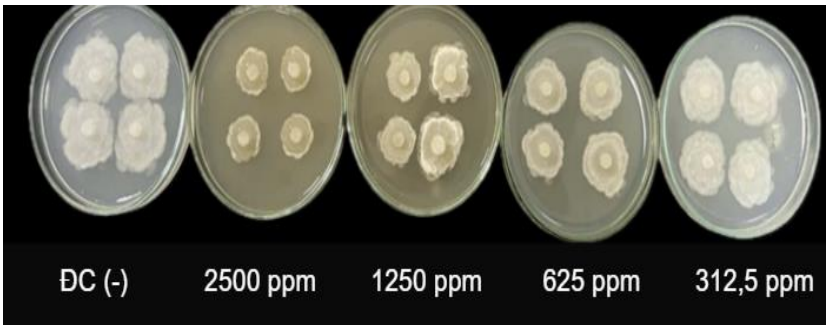


Hình 4. Kết quả ức chế nấm *F. oxyspoum* bởi cao chiết sau 3 ngày nuôi cấy

Bảng 3. Ảnh hưởng của cao chiết đỏ ngọn đến sự sinh trưởng của nấm *FO và P-P*

Nấm thử nghiệm	Nồng độ (ppm)	Ức chế FO (%)	Ức chế P-P (%)
FO	2500	78,0%	54,73%
	1250	57,65%	32,03%
	625	24,30%	27,02%
	312,5	13,88%	23,42%

Nấm *FO và P-P* được nuôi cấy 3 ngày trên PDA

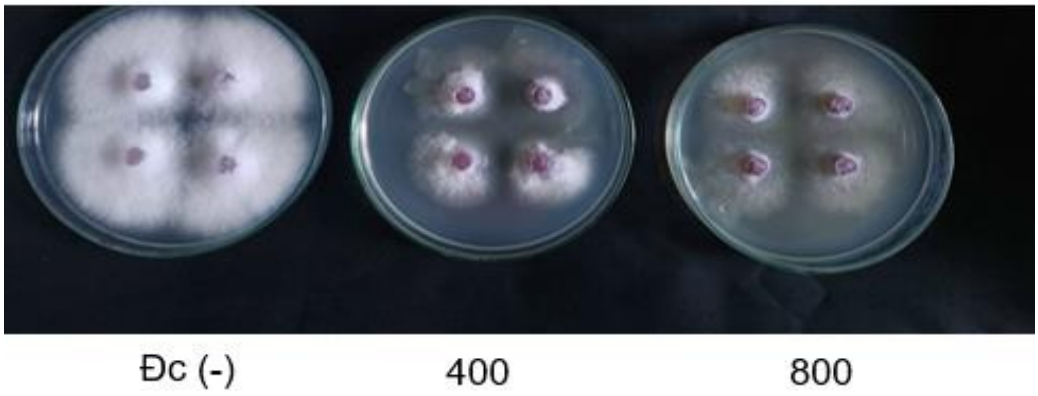


Hình 5. Kết quả ức chế nấm *P. palmivora* bởi cao chiết sau 3 ngày nuôi cấy

Các kết quả trong Hình 5 và Bảng 3, cho thấy rõ sự ảnh hưởng của cao chiết cây đỏ ngọn đối với sự phát triển của nấm *FO*. Sự ảnh hưởng của cao chiết cây đỏ ngọn gây ra cho nấm *P-P* trong môi trường PDA: so với đối chứng (-), hiệu quả ức chế tăng dần khi nồng độ tăng dần. Đường kính nấm giảm dần từ 29,3 - 16,9 với hiệu quả ức chế là 54,73% ức với nồng độ 2500 ppm.

3.5.2. Hoạt tính in vitro với hệ nhũ tương chứa cao chiết

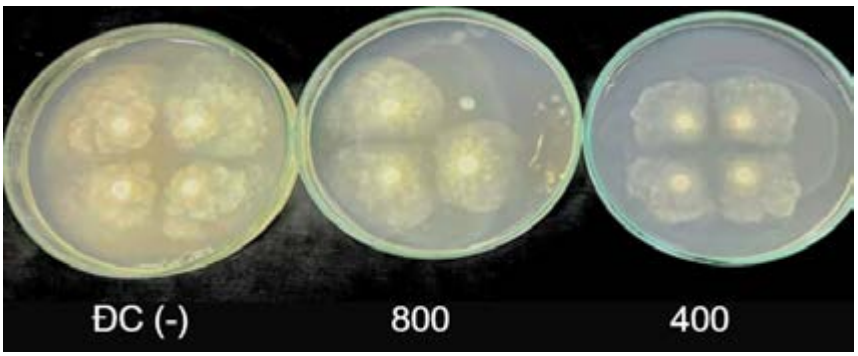
Để củng cố kết quả, tiếp tục thử hoạt tính kháng nấm của nhũ tương cao chiết đỏ ngọn trên môi trường PDA với chủng nấm *FO.*



Hình 6. Kết quả ức chế nấm *F. oxysporum* bởi nhũ tương nano sau 3 ngày nuôi cấy.
Nồng độ pha loãng 400 và 800 lần

Hình 6 thể hiện được kết quả ức chế của nhũ tương nano chứa cao chiết *C. prunifolium* với chủng nấm *FO* cho thấy hệ nhũ tương nano chứa cao ảnh hưởng đáng kể đến sự phát triển của nấm *FO* ở các nồng độ khảo sát. So với đối chứng (-), hiệu quả ức chế nấm giảm dần khi nồng độ tăng dần. Đường kính nấm giảm dần từ 21,8 mm xuống còn 16,9 mm với hiệu quả ức chế là 57,13% ứng với độ pha loãng 400 lần (1,25 mg/mL) và 56,57% với độ pha loãng 800 lần (0,625 mg/mL).

Tiếp theo, tiến hành thử hoạt tính kháng nấm với chủng nấm gây bệnh *P-P*. Sau 3 ngày nuôi cấy và xác định khả năng ức chế nấm cho thấy rằng hợp chất nhũ tương nano ức chế được 44,31% ở độ pha loãng 400 lần (1,25 mg/mL) và 13,38% ở độ pha loãng 800 lần (0,625 mg/mL).



Hình 7. Hoạt tính ức chế nấm *P. palmivora* bởi nhũ tương sau 3 ngày nuôi cấy.
Nồng độ pha loãng 400 và 800 lần

Một cách tổng quát cho thấy, cao chiết điều chế trong nghiên cứu này cho hiệu quả ức chế sự hình thành tế bào nấm tốt ở tất cả các chủng nấm như *FO, P-P*. Cụ thể, trên chủng cao ở độ pha loãng 400 lần (44,31%) ức chế gấp hơn 3 lần độ pha loãng 800 lần (13,38%).

Các kết quả trên cho thấy nhũ tương nano chứa cao chiết *C. prunifolium* với kích thước hạt rất nhỏ, khả năng khuếch tán của các hạt tốt, dẫn đến hiệu quả ức chế sự phát triển của nấm cũng tốt. Điều này đặc

biệt có ý nghĩa trong việc sử dụng cao chiết làm thuốc bảo vệ thực vật giúp phòng ngừa và ngăn chặn sự lây lan của các bệnh hại do vi sinh vật gây ra trên trái cây và cây trồng.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu đã xác định được phương pháp đồng hóa là phương pháp phù hợp cho quá trình tạo hệ nhũ tương đậm đặc chứa cao chiết từ cây đỏ ngọn. Phương pháp tạo ra đồng thời được sự ổn định của hệ nhũ tương nano và thành phần hoạt chất của cao chiết trong suốt thời gian lưu mẫu. Thành phần phù hợp của hệ nhũ tương nano bao gồm cao chiết từ cây đỏ ngọn với tween 20 : propylene glycol : tween 60 : cặn đáy tinh dầu quế. Hoạt tính kháng nấm của nhũ tương cũng được kiểm chứng và kết quả cho thấy, hệ có khả năng ức chế tốt 2 loại vi nấm gây hại trái cây như: *F. oxysporum, P. palmivora* trên môi trường PDA với hiệu lực ức chế ở các tỉ lệ pha loãng 400 và 800 lần, lần lượt là 57,13%; 56,57% và 44,31%; 13,38%. Chế phẩm thu được chứng minh tiềm năng áp dụng trong sản xuất nông nghiệp hữu cơ và ức chế nấm bệnh trái cây trong bảo quản thực phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. T. H. Y. Tran, T. H. Le, H. N. Tran, T. T. T. Le and T. M. H. Pham - Impact of Sample Concentration on the Determination of Particle Size of Nano Polymer Particles and Nano Liposomes by Dynamic Light Scattering. VNU Journal of Science: Medical and Pharmaceutical Sciences, vol. 35, no. 2, 19-26, 2019. https://doi.org/10.25073/2588-1132/vnuer.4181.
2. H. An, L. N. Thanh, L. Q. Khanh, S. H. Ryu, S. Lee, S. W. Yeon, H. H. Lee, A. Turk, K. Y. Lee, B. Y. Hwang, and M. K. Lee - Characterisation of antioxidant and α-glucosidase inhibitory compounds of Cratoxylum formosum ssp. Pruniflorum and optimisation of extraction condition". Antioxidants, vol. 12, no. 2, p. 511, 2023. https://doi.org/10.3390/antiox12020511.
3. D. M. Tran, T. T. Le, C. N. Duy, V. Q. Hieu and S. N. Le (2019). - Antioxidants and Aspergillus niger Antifungal Activity *in vitro* of Flavonoids Extract from Red-Top Leaves of Cratoxylum prunifolium". Asian Journal of Chemistry, 31(7), 1441-1446. https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.21773.
4. Thilak Mudalige & et al. - Characterization of Nanomaterials: Tools and Challenges". Nanomaterials for Food Applications, United States, 313-353, 2019.
5. Nguyễn Mạnh Huy, Trần Thị Bích Hiền và Nguyễn Đăng Thoại. - Nghiên cứu bào chế hệ vi tự nhũ hóa chứa diclofenac. Tạp chí Y - Dược học Quân sự, tập 5, 2023.
6. D. Q. Le, T. A. Nguyen, Q. D. Tran, T. T. T. Nguyen, X. M. Vu, C. Q. Nguyen, T. K. A. Vo, V. C. Bui, D. L. Tran, T. M. Tran, T. K. Do and T. T. Nguyen. - Preparation and potential of nanoparticles containing curcuminoids to control fungal diseases in tropical fruits. Vietnam Journal of Science and Technology, vol. 61, no. 2, 242-252, 2023. https://doi.org/10.15625/2525-2518/17620.
7. V. C. Bui, T. T. Le, T. H. Nguyen, N. T. Pham, H. D. Vu, X. C. Nguyen, Q. D. Tran, T. Hoang, Q. D. Le, and D. L. Tran. - Curcumin-removed turmeric oleoresin nano-emulsion as a novel botanical fungicide to control anthracnose (Colletotrichum gloeosporioides) in Litchi. Green Process. Synth., vol. 10, no. 1, 729-741, 2021. https://doi.org/10.1515/gps-2021-0071.
8. Alexsandro Branco, Angelo C.Pinto, Jan Schripsema, Raimundo Braz-Filho. - Anthraquinones from the bark of Senna macranthera. Annals of the Brazilian Academy of Sciences, Vol 83, 1159-1163.
9. Sung Kwon Ko, Wan Kyunn Whang, Hyuk Kim. - Anthraquinone and stilbene derivatives from the cultivated Korean Rhubarb Rhizomes. Archives of Pharmacal Research, Vol. 18, 282-288, 1998.

Formulating *Cratoxylum prunifolium* Extract as an Antifungal Emulsifiable Concentrate against Phytopathogenic Fungi

Abstract. The leaves of *Cratoxylum prunifolium* (Đỏ ngọn) were extracted with methanol, yielding a crude extract with significant antifungal activity. The extract inhibited *Fusarium oxysporum* by 78% and *Phytophthora palmivora* by 54.73% at a concentration of 2500 ppm. This extract was formulated into an emulsifiable concentrate and further processed into a nano-emulsion preparation. The resulting nano-emulsion showed an average particle size of 483.25 nm, a polydispersity index (PI) of 0.623, and a zeta potential of +21.4 mV, indicating a stable nano-emulsion suitable for fine droplet spraying. Antifungal efficacy testing of the final nano-emulsion formulation, when diluted 400-fold, achieved inhibition rates of 57.13% against *F. oxysporum* and 44.31% against *P. palmivora*. These findings suggest a promising new application for *C. prunifolium extract* in controlling plant pathogenic fungi.

Keywords: Cratoxylum prunifolium, emulsifiable concentrate, bioactive material, fungal inhibition, plant pathogenic fungi.

DOI: 10.15625/vap.2025.0155

Nghiên cứu tiềm năng tái sử dụng bột đá thải và bột trấu thành vật liệu composite xanh theo tiêu chí ESG

Ngô Thị Phương Anh, Vũ Quỳnh Anh, Nguyễn Văn Quyết, Phạm Anh Tuấn*

Khoa Công nghệ sinh học, Hóa học và Kỹ thuật Môi trường, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

*Email: *fattuan@phenikaa-uni.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Sự tăng trưởng mạnh mẽ của các hoạt động công nghiệp và nông nghiệp đã thúc đẩy tăng trưởng kinh tế nhưng cũng đồng thời tạo ra lượng lớn chất thải, gây ra những hệ lụy nghiêm trọng về môi trường. Theo Ngân hàng Thế giới, thế giới phát sinh khoảng 2,01 tỷ tấn chất thải rắn/năm và dự báo sẽ tăng lên 3,4 tỷ tấn vào năm 2050 [1]. Xu thế này đang tạo áp lực lớn lên nhà nước, các doanh nghiệp trong việc thực hiện các tiêu chuẩn ESG (Environmental Social Governance), nhằm đảm bảo quản lý tài nguyên hiệu quả, giảm thiểu tác động tiêu cực đến môi trường, đồng thời mang lại lợi ích xã hội và duy trì quản trị bền vững [2].

Trong lĩnh vực chế tác và sản xuất vật liệu ốp lát, sự tăng trưởng của thị trường đá nhân tạo đã làm trầm trọng thêm vấn đề phát sinh chất thải rắn, trong đó bột đá thải chiếm khoảng 20% tổng nguyên liệu đầu vào [3]. Riêng tại Việt Nam, khối lượng bột đá thải phát sinh hàng năm lên tới hàng trăm nghìn tấn và chủ yếu được xử lý bằng phương pháp chôn lấp [4]. Cách xử lý này không chỉ gây lãng phí tài nguyên khoáng sản mà còn tiềm ẩn nguy cơ ô nhiễm môi trường [5]. Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng bột đá thải chứa các khoáng chất có giá trị, tuy nhiên việc tái sử dụng tại Việt Nam hiện chưa được triển khai hiệu quả [6, 7].

Bên cạnh đó, ngành nông nghiệp hằng năm cũng tạo ra lượng lớn phụ phẩm, trong đó trấu chiếm khoảng 20-23% trọng lượng hạt lúa [8]. Với sản lượng lúa đạt 43,5 triệu tấn vào năm 2023, Việt Nam phát sinh khoảng 8,5 triệu tấn trấu mỗi năm, song phần lớn chưa được tận dụng hiệu quả [9]. Hiện nay, trấu chủ yếu bị đốt bỏ hoặc chôn lấp, gây phát thải khí nhà kính, bụi mịn và làm gia tăng ô nhiễm đất, nước, không khí, đồng thời lãng phí nguồn tài nguyên giàu cellulose và silica [10]. Do đó, việc phát triển các giải pháp khả thi nhằm tái sử dụng hai nguồn phế thải này để tạo ra vật liệu có giá trị gia tăng cao là yêu cầu cấp thiết, phù hợp với xu thế phát triển bền vững và kinh tế tuần hoàn ở Việt Nam cũng như trên toàn cầu [11].

Mặc dù đã có nghiên cứu về composite từ bột đá thải hoặc bột trấu riêng lẻ, nhưng các nghiên cứu mới chỉ tập trung vào đánh giá khả năng chế tạo vật liệu thông qua các tính chất cơ lý hóa và yếu tố môi trường mà chưa xem xét đến các yếu tố còn lại theo các tiêu chí của EGS là tác động xã hội và minh bạch trong quản trị nguồn phát thải [12-16]. Chính vì vậy, nghiên cứu này tập trung đánh giá tiềm năng tái sử dụng hai loại loại vật liệu trên - vốn là phế thải từ các ngành công nghiệp và nông nghiệp, để chế tạo ra loại vật liệu mới thỏa mãn theo định hướng ESG. Cụ thể, ở khía cạnh môi trường, việc kết hợp hai nguồn phế thải không chỉ giúp vật liệu mới tạo ra có các tính chất cơ, lý, hóa đảm bảo mà còn làm giảm lượng chất thải rắn, phát thải CO_2 ra môi trường. Về xã hội, việc tận dụng phụ phẩm tạo cơ hội phát triển công nghiệp tái chế tại địa phương, hoặc ngay trong các đơn vị có phát sinh nguồn thải, thúc đẩy việc sản xuất xanh và nâng cao nhận thức cộng đồng. Ở phương diện quản trị, nghiên cứu cung cấp cơ sở khoa học phục vụ xây dựng tiêu chuẩn kỹ thuật và chính sách quản lý trong phát triển vật liệu tái chế. Hướng tiếp cận này góp phần định hình chiến lược phát triển vật liệu xanh trong ngành công nghiệp ốp lát theo định hướng kinh tế tuần hoàn và phát triển bền vững.

2. VẬT LIỆU, HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu, hóa chất

- Nhựa polyester không no PEKN: Chất lỏng trong suốt, tỷ trọng 1,12, hàm lượng styren 33-35%, độ nhớt 400-800 cP (ở 23 °C) - Phenikaa Group.

- Chất đóng rắn: tert-Butyl peroxybenzoate (Trigonox) - AkzoNobel, Bỉ.

- Chất xúc tiến: Octoate Cobal (II), 10%, Bhagwati Allied, Ấn Độ.

- Chất liên kết: 3-Methacryloyl propyltrimethoxy silane (MEMO), Evonik, Đức.

- Bột đá thải: Kích thước ≤ 45 μm, 80% SiO_2 - Tập đoàn Phenikaa, Việt Nam.

- Vỏ trấu: Kích thước ≤ 1 mm, độ ẩm ≤ 5% - thu hồi từ Đoan Hùng, Phú Thọ, Việt Nam.

2.2. Phương pháp

Quy trình chế tạo mẫu composite được tiến hành như sau: bột đá thải và bột trấu được sấy ở 70 °C trong 2 giờ, sau đó được cân theo tỉ lệ phối liệu và trộn trong máy khuấy cơ (tốc độ 500 vòng/phút, thời gian 15 phút) với thứ tự: nhựa PEKN (chứa 3% Trigonox; 2,2% MEMO), trấu và cuối cùng là bột đá thải. Hỗn hợp được khuấy cho đến khi đạt độ đồng nhất cao. Sau đó, hỗn hợp được đổ vào khuôn và ép nóng trên máy ép thủy lực ở 130 °C, áp suất 1000 psi trong 25 phút. Sau khi ép, khuôn được chuyển sang khoang làm nguội trong 10 phút trước khi tháo mẫu. Các mẫu composite thu được đem gia công (cắt, gọt) để đạt kích thước tiêu chuẩn phục vụ các thử nghiệm cơ lý.

Độ bền kéo, độ bền uốn được xác định bằng máy kéo nén vạn năng YM-H4502-H02 (YangYi, Trung Quốc) lần lượt theo tiêu chuẩn ASTM D638 và ASTM D790 với tốc độ 5 mm/phút. Độ bền va đập đo bằng máy Charpy Izod (Lonroy LR-A004-5D) theo tiêu chuẩn ASTM A4812 với mẫu không khía. Độ mài mòn được đo trên máy thử mài mòn Taber theo tiêu chuẩn ASTM D4046 với chu kì 1000 vòng. Sự thay đổi khối lượng mẫu được đánh giá sau khi chôn trong đất tại khu trồng cây với độ sâu 10 cm, đảm bảo độ ẩm bằng cách tưới nước 2 lần sáng và chiều tối trong vòng 6 tuần. Hình thái bề mặt được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, Bruker Biospin).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ nhựa

Tỉ lệ nhựa nền PEKN ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng gia công và đặc tính tạo hình của vật liệu composite, được khảo sát ở khoảng 25-40%. Kết quả được tổng hợp trong Bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của tỉ lệ nhựa đến khả năng gia công

Mẫu	% Khối lượng			Khả năng gia công
	Nhựa PEKN	Bột đá thải	Trấu	
P1	25	65	10	Mẫu sau khi trộn khô, độ kết dính kém, bề mặt vật liệu bị rỗ nhiều
P2	30	60	10	Mẫu sau khi trộn khô, bề mặt vật liệu bị rỗ
P3	35	55	10	Mẫu sau khi trộn ổn định, độ kết dính tốt
P4	40	50	10	Mẫu sau khi trộn ướt, dễ chảy nhựa khi ép

Khi sử dụng tỉ lệ nhựa dưới 30%, hỗn hợp sau khi trộn bị khô và kết dính kém, do lượng nhựa không đủ bao phủ các hạt cốt liệu, gây rỗ mặt khi ép. Trong khi đó, ở tỉ lệ 40%, hỗn hợp trở nên quá ướt, dễ chảy nhựa khi ép gây khó khăn trong quá trình tạo mẫu. Ở tỉ lệ nhựa 35%, hỗn hợp có độ kết dính và độ ổn định tốt nhất, dễ dàng gia công. Vì vậy, tỉ lệ nhựa 35% được lựa chọn làm điều kiện tối ưu cho các khảo sát tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ trấu

Tỉ lệ trấu trong hỗn hợp composite được khảo sát ở khoảng 10-25% để đánh giá ảnh hưởng đến khả năng gia công và tính chất bề mặt. Kết quả trình bày trong Bảng 2. Khi tỉ lệ trấu dưới 15%, hỗn hợp thu được

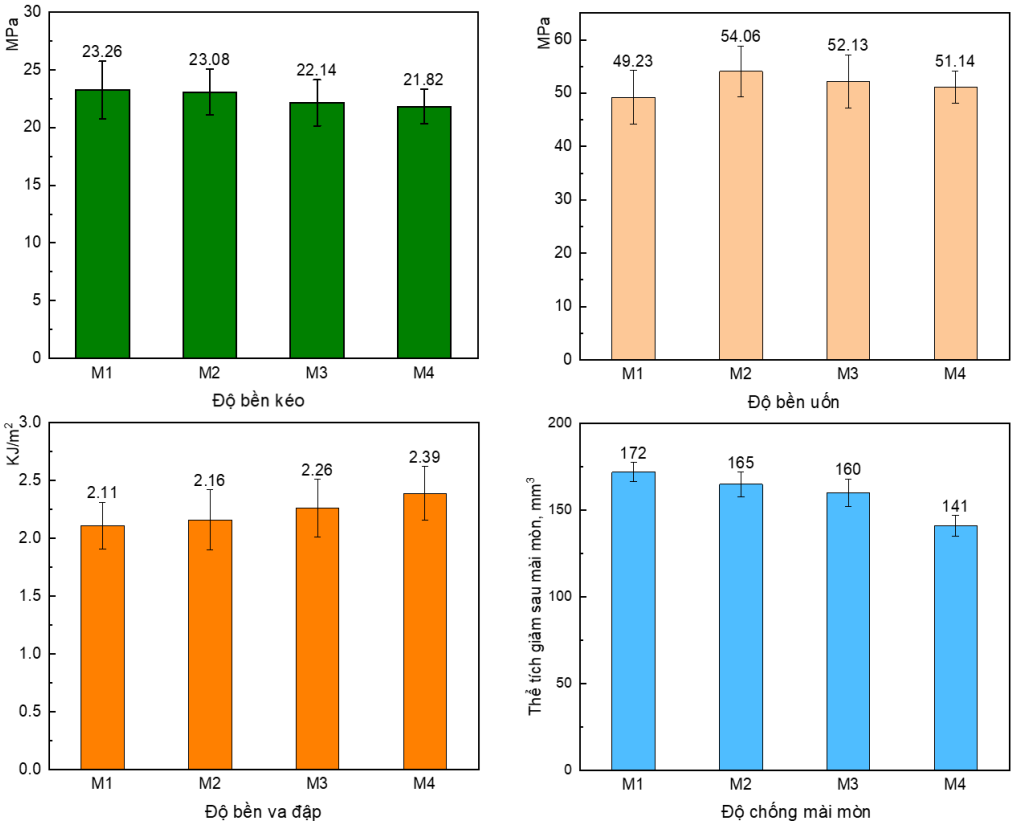
ổn định, độ kết dính tốt. Tuy nhiên, khi tỉ lệ tăng lên trên 25%, hỗn hợp bắt đầu khô và khó trộn hơn. Như vậy, tỉ lệ trấu mịn từ 15-25% được đánh giá là phù hợp để đảm bảo khả năng gia công tốt, duy trì độ đồng đều của hỗn hợp phối liệu và hạn chế các khuyết tật bề mặt vật liệu tạo thành.

Bảng 2. Ảnh hưởng của tỉ lệ trấu đến khả năng gia công

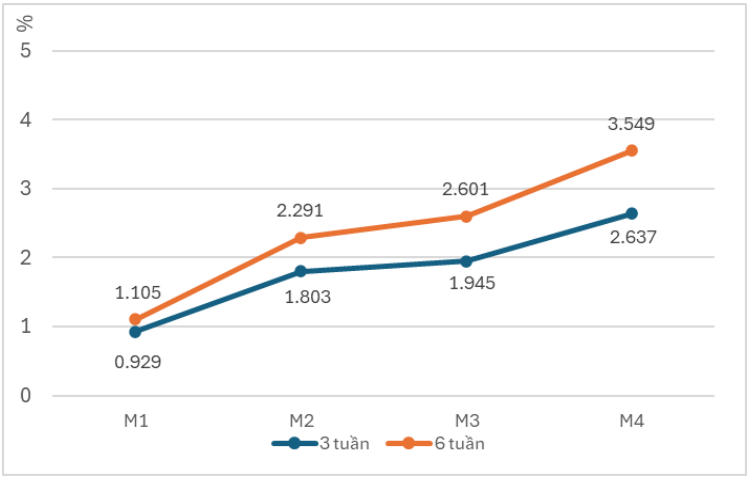
Mẫu	% Khối lượng			Khả năng gia công
	Nhựa PEKN	Bột đá thải	Trấu	
M1	35	55	10	Mẫu sau khi trộn ổn định, độ kết dính tốt
M2	35	50	15	Mẫu sau khi trộn ổn định, độ kết dính tốt
M3	35	45	20	Mẫu sau khi trộn hơi khô, độ kết dính tốt
M4	35	40	25	Mẫu khá khó trộn, khô, độ kết dính kém

3.3. Tính chất cơ lý của vật liệu

Các tính chất cơ lý của vật liệu composite được đánh giá thông qua bốn thông số chính gồm độ bền kéo, độ bền uốn, độ bền va đập và khả năng chống mài mòn, thể hiện ở Hình 1. Độ bền kéo của composite xanh giảm khi hàm lượng trấu mịn tăng. Nguyên nhân do đặc tính hình thái mỏng, dẹt của trấu, có xu hướng xếp chồng lên nhau, gây cản trở quá trình nhựa và chất liên kết thấm ướt bề mặt trấu. Tỉ lệ trấu càng cao, càng dễ gây nên sự gián đoạn giữa pha nhựa và pha gia cường. Tương tự, độ bền uốn đạt cực đại tại 15% (54,06 MPa) nhờ sự phân tán và tương tác pha tối ưu. Tuy nhiên, khi tăng tỉ lệ trấu lên 20-25%, trấu khó phân tán đồng đều, dẫn đến giảm dần độ bền uốn.



Hình 1. Tính chất cơ lý của vật liệu

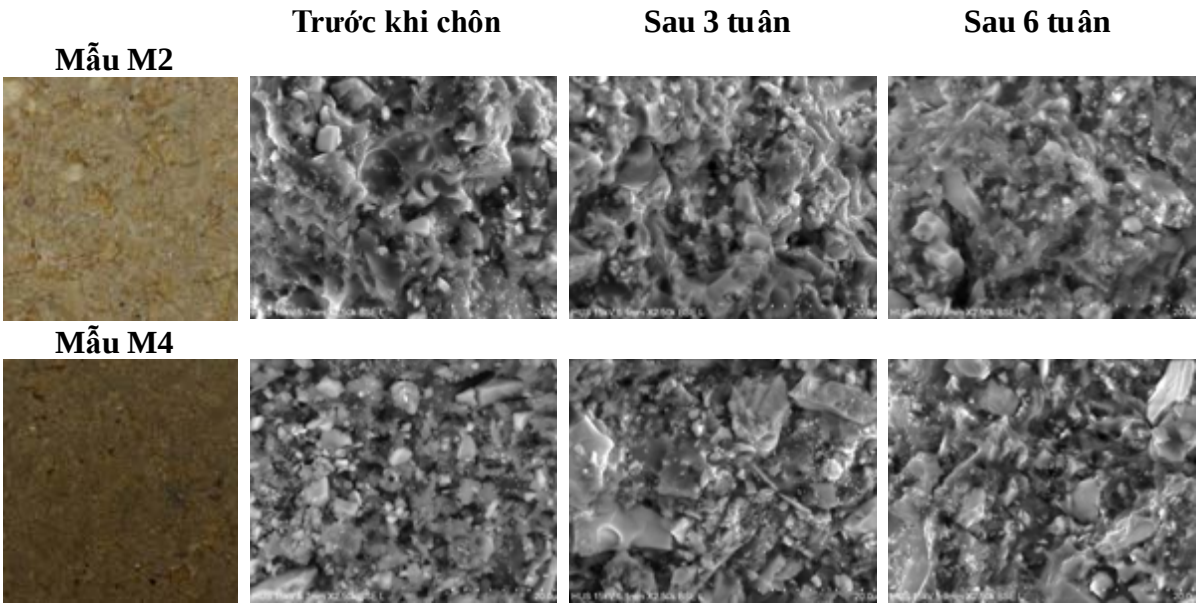


Hình 2. Phần trăm mất khối lượng của mẫu sau khi chôn

Độ bền va đập và độ chống mài mòn là hai tính chất phụ thuộc mạnh vào pha chất gia cường. Kết quả trên cho thấy độ bền va đập tăng dần khi tỉ lệ trấu tăng, chứng tỏ trấu giúp phân tán lực tác động và tăng khả năng hấp thụ năng lượng khi va chạm. Với tính chất mài mòn, thể tích hao hụt giảm từ 172 mm³ (M1) xuống 141 mm³ (M4), cho thấy khả năng kháng mài mòn cải thiện rõ rệt nhờ độ cứng của trấu chống lại sự cọ xát. Đồng thời, việc giảm hàm lượng bột đá cũng góp phần hạn chế các điểm yếu trong cấu trúc, giúp nâng cao độ bền của vật liệu.

3.4. Đánh giá khả năng phân hủy sinh học

Để đánh giá khả năng phân rã trong đất của vật liệu composite xanh, các mẫu có kích thước 20×20×1 mm được chôn và theo dõi trong 3 và 6 tuần. Kết quả ở Hình 2 cho thấy tất cả các mẫu đều có xu hướng gia tăng tỉ lệ suy giảm khối lượng theo thời gian. Trong đó, mẫu M4 đạt mức phân rã cao hơn đáng kể so với M2, chứng tỏ tỉ lệ trấu có ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng phân rã của mẫu.



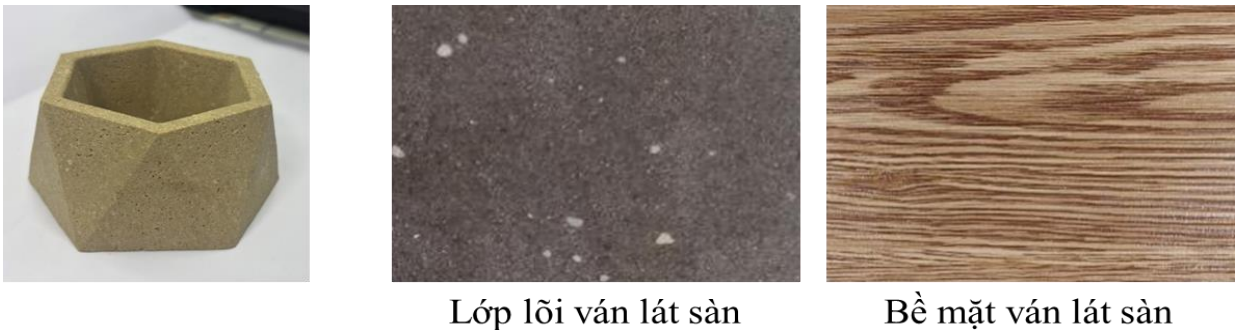
Hình 3. Ảnh SEM các mẫu vật liệu trước khi chôn, sau 3 tuần và sau 6 tuần

Quan sát Hình 3 cho thấy sự khác biệt giữa mẫu M2 và M4 và sự thay đổi cấu trúc trên bề mặt gãy của vật liệu theo thời gian. Với mẫu M2, có sự chuyển tiếp mượt mà giữa pha nền (PEKN) với các hạt trấu

chứng tỏ khối vật liệu đã được trộn đều và nhựa đã bao phủ kín các hạt cốt liệu, hầu như không có sự xuất hiện của các khe nứt hay lỗ rỗng. Trong khi mẫu M4, các hạt cốt liệu rời rạc nhau hơn và không nhận thấy sự liên tục giữa pha nền với pha gia cường. Sau 3 và 6 tuần, các vết nứt nhỏ trên mẫu M2 bắt đầu hình thành, bề mặt trở nên gồ ghề. Trong khi đó, mẫu M4 có sự biến đổi rõ rệt hơn: chỉ sau 3 tuần đã xuất hiện nhiều vết nứt lớn và hạt độn bong tách; đến 6 tuần, nền nhựa suy yếu mạnh, nhiều vùng bị phá hủy, tạo ra các lỗ rỗng kích thước lớn. Như vậy, thời gian chôn mẫu càng dài, mật độ và kích thước lỗ rỗng càng tăng, tạo điều kiện thuận lợi cho sự xâm nhập của nước và vi sinh vật, từ đó thúc đẩy quá trình phân rã của vật liệu trong đất.

3.5. Ứng dụng vật liệu composite xanh trong chế tạo đồ dân dụng

Với các đặc tính cơ lý tương đương với các loại composite khác [17-18], vật liệu composite xanh từ phế thải bột đá và trấu cho thấy tiềm năng ứng dụng cao trong các lĩnh vực như chậu, khay trồng cây, tấm ván lát sàn và nhiều ứng dụng khác như trong Hình 4:



Hình 4. Một số sản phẩm từ vật liệu composite xanh

Bên cạnh những lợi ích về môi trường, việc sử dụng loại vật liệu này còn mang lại hiệu quả kinh tế đáng kể nhờ tận dụng được các nguồn nguyên liệu sẵn có, giảm chi phí xử lý chất thải và thay thế một phần vật liệu truyền thống có giá thành cao.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu composite xanh được chế tạo thành công từ bột đá thải và trấu với tỉ lệ phối trộn phù hợp (35% PEKN, 40% bột đá, 25% trấu), đạt các chỉ số cơ lý tương đối cao so với các vật lieuej tái chế tương tự (độ bền kéo 21,82 MPa; uốn 51,14 MPa; va đập 2,39 kJ/m²). Phân tích vi cấu trúc bằng SEM và thử nghiệm chôn mẫu trong môi trường đất cho thấy khả năng phân hủy sinh học và thân thiện môi trường của composite xanh tạo thành. Việc tái sử dụng nguyên liệu phế thải góp phần giảm thiểu ô nhiễm, thúc đẩy sản xuất bền vững và xây dựng nền tảng quản lý khoa học theo các tiêu chí ESG (Environmental Social Governance). Kết quả nghiên cứu mở ra tiềm năng thương mại hóa vật liệu composite xanh, đồng thời gợi mở cho việc đa dạng hóa ứng dụng trong ngành vật liệu xanh, hướng đến sản xuất theo mô hình kinh tế xanh - tuần hoàn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kaza S., Yao L., Bhada-Tata P., and Woerden T. van. - What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050, The World Bank, Washington, DC, 2018.
2. Khamisu M. S. and Paluri R. A. - Emerging trends of environmental, social and governance (ESG) disclosure research. Cleaner Production Letters, **7** (2024) 100079. https://doi.org/10.1016/j.clpl.2024.100079.
3. Market.US. - Engineered Stone Market Size, Share, Trends, and Forecast 2023-2033. Market.US, Delaware, USA, 2023.
4. Viện Vật liệu xây dựng. - Báo cáo về tình hình sản xuất vật liệu ốp lát tại Việt Nam. Hà Nội, 2022.

5. Ferraris N. and Torretta V. - Waste mismanagement in developing countries: A review of global issues. Int. J. Environ. Res. Public Health, **16** (2019) 1060.
6. Li H., Zhou Z., and Liu Y. - The utilization of waste marble powder in cement and concrete: A review. J. Clean. Prod., **217** (2019) 27-44. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.218.
7. Colangelo F., Liguori B. M. C., and Sr. I. - Recycling of industrial wastes in the production of high-value materials: an overview. Constr. Build. Mater., **186** (2018) 634-643.
8. Cục Chế biến và Phát triển thị trường nông sản. - Phụ phẩm và xử lý phụ phẩm trong nông sản. Tài liệu hội thảo Phụ phẩm nông nghiệp, TP. Hồ Chí Minh, 2022.
9. Government of the Socialist Republic of Vietnam. - Rice exports soar to new record in 2023. Viet Nam Government Portal, Hanoi, 2024.
10. Nguyễn Thanh Lâm, Cao Trường Sơn - Thực trạng phát sinh phế phụ phẩm nông nghiệp và giải pháp quản lý tại Việt Nam. Kỷ yếu Hội thảo khoa học quốc gia "Môi trường nông nghiệp, nông thôn và Phát triển bền vững", Hà Nội, 2024, 159-166.
11. Hai H. T., Quang N. D., Thang N. T., and Nam N. H. - Circular economy in Vietnam. In: Ghosh S. (Ed.), Circular Economy: Global Perspective, Springer, Singapore, 2020, 319-332. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1052-6_22.
12. Ge J. C., Lee E. S., Kim D. J., Kang J. H., Im I. T., and Choi N. J. - Preparation of waste PP/fly ash/waste stone powder composites and evaluation of their mechanical properties. Mater. (Basel), **16 (10)** (2023) 3687. https://doi.org/10.3390/ma16103687.
13. Doko V. K. and Chabi E. - Development of a sustainable composite material based on rice husk and polystyrene. Curr. J. Appl. Sci. Technol., **42 (42)** (2023) 67-75. https://doi.org/10.9734/cjast/2023/v42i42108168.
14. Pham A. T., Nguyen T. C., Bui C., and Ha T. H. - Research for the production of environmentally friendly material from industrial waste stone powder by geopolymer technology. J. Sci. Technol., **33 (4)** (2023) 6. https://doi.org/10.51316/jst.169.etdsd.2023.33.4.6.
15. Gupta A., Kataria P., and Sharma V. - Physical, chemical composition and morphological analysis of rice husk reinforced epoxy composites. Oxf. Open Mater. Sci., **5 (1)** (2025) itaf012. https://doi.org/10.1093/oxfmat/itaf012.
16. Nayak P., Kossir M., and Shin E. - Carbon-sequestering building materials from rice husk composites: A preliminary evaluation framework and carbon footprint assessment for India. Int. J. Eng. Res. Technol. (IJERT), **13 (4)** (2025) IJERTCONV13IS04021. https://doi.org/10.17577/IJERTCONV13IS04021.
17. Nghiên cứu chế tạo vật liệu composite từ nhựa polyetylen (PE) phế thải và vỏ trấu để sản xuất thử nghiệm cọc phục vụ công trình chống sạt lở bờ sông. Tạp chí Điện tử Công nghiệp môi trường. 2023. [Truy cập từ URL: https://congnghiepmoitruong.vn/nghien-cuu-che-tao-vat-lieu-composite-tu-nhua-polyetylen-pe-phe-thai-va-vo-trau-de-san-xuat-thu-nghiem-coc-phuc-vu-cong-trinh-chong-sat-lo-bo-song-11150.html].
18. Nguyễn Quý An, Đào Quốc Hùng, Trịnh Minh Đạt, Lê Văn Long - Ảnh hưởng của hàm lượng bột đá đến tính chất của vật liệu composite nhựa gỗ trên cơ sở nhựa polyethylene tái chế. Tạp chí Vật liệu và Xây dựng, **11 (6)** (2021).

Investigation of the potential reuse of waste stone powder and rice husk for the development of ESG-oriented green composite materials

Abstract. This study investigates the reutilization of waste stone powder and rice husk - two abundant industrial and agricultural by-products - to develop an ESG-oriented green composite material. Unsaturated polyester (PEKN) was employed as the polymer matrix, and the effects of filler composition on processability and mechanical performance were examined. The optimal formulation (35% PEKN, 40% stone powder, 25% rice husk) achieved mechanical properties comparable to other recycled composites

while improving impact resistance and abrasion behavior. Soil-burial testing combined with SEM analysis revealed progressive structural degradation, confirming the material's biodegradation potential. The findings demonstrate that integrating these waste resources yields a sustainable composite suitable for household and construction-related applications, thereby supporting circular-economy practices and environmentally responsible production.

Keywords: Green composite, waste stone powder, rice husk; ESG, circular economy.

DOI: 10.15625/vap.2025.0156

Nghiên cứu đặc trưng, tính chất của hạt nano calcium silicate mang 8-hydroxyquinoline

Đào Phi Hùng*, Vũ Đình Hiếu, Nguyễn Thúy Chinh, Thái Hoàng

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18, Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: *dphung@ims.vast.vn*

1. MỞ ĐẦU

Ăn mòn kim loại là thách thức lớn trong nhiều ngành công nghiệp, gây tổn thất kinh tế và ảnh hưởng đến độ bền, an toàn công trình [1]. Do đó, việc phát triển vật liệu thông minh có khả năng kiểm soát ăn mòn thu hút nhiều quan tâm [1, 2]. Một hướng tiếp cận triển vọng là sử dụng hạt nano vô cơ xốp làm chất mang cho các phân tử ức chế [3]. Với diện tích bề mặt lớn và hệ mao quản đa dạng, các hạt này cho phép hấp phụ và giải phóng chất ức chế có kiểm soát. Calcium silicate ($CaSiO_3$) là đại diện điển hình, ổn định, thân thiện môi trường và phù hợp để lưu giữ các phân tử hữu cơ [4].

8-hydroxyquinoline (8HQ) là chất ức chế ăn mòn hiệu quả nhờ khả năng hấp phụ lên bề mặt kim loại [5], nhưng bị hạn chế bởi độ tan và tính bền kém [6]. Việc tích hợp 8HQ vào chất mang như $CaSiO_3$ giúp khắc phục nhược điểm này, tạo hệ giải phóng thông minh, điều chỉnh theo pH môi trường [6-8]. Khác với các nghiên cứu trước đây chủ yếu dừng lại ở tổng hợp vật liệu mang hoặc đánh giá khả năng ức chế ăn mòn, nghiên cứu này tập trung khảo sát chi tiết quá trình hấp phụ – giải phóng 8HQ trên nền $CaSiO_3$ và xác định động học giải phóng phụ thuộc pH, từ đó làm sáng tỏ cơ chế kiểm soát giải phóng 8HQ trong môi trường ăn mòn. Kết quả thu được góp phần xây dựng nền tảng phát triển các hệ vật liệu bảo vệ kim loại tiên tiến, có khả năng đáp ứng thông minh và thích ứng với điều kiện môi trường khác nhau.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất

Calcium nitrate tetrahydrate (độ tinh khiết ≥ 99%), tetraethyl orthosilicate (TEOS, độ tinh khiết ≥ 98,5%), 8-hydroxyquinoline (độ tinh khiết ≥ 98%), sodium hydroxide (độ tinh khiết ≥ 97%) và Pluronic P123 được cung ứng bởi công ty Sigma – Aldrich. Một số hóa chất khác như nước cất (Việt Nam), acetic acid (CH_3COOH), nitric acid (HNO_3), ethanol (độ cồn ≥ 99%, Công ty Hóa chất Đức Giang – Việt Nam).

2.2. Tổng hợp hạt $CaSiO_3$

$CaSiO_3$ xốp được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp nung. Dung dịch $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ cung cấp ion Ca^{2+}, trong khi TEOS trong ethanol là nguồn silica. pH dung dịch Ca được điều chỉnh bằng hỗn hợp HNO_3/CH_3COOH để thúc đẩy thủy phân TEOS. Chất định hướng Pluronic P123 được hòa tan trong ethanol, sau đó trộn với dung dịch Ca và TEOS để tạo gel tiền chất, với tỉ lệ mol Si/Ca = 0,9. Gel được xử lý thủy nhiệt ở 90 °C trong 24 giờ, rồi lọc, rửa, sấy khô và nung ở 1150 °C trong 7 giờ nhằm loại bỏ chất hoạt động bề mặt và ổn định cấu trúc tinh thể. Vật liệu thu được có diện tích bề mặt BET 111,88 m^2/g, tổng thể tích lỗ 0,2136 cm^3/g, cấu trúc vi mao – trung mao hỗn hợp (1,7–184,4 nm) (thiết bị TriStar II 3020, Micromeritics - Hoa Kỳ tại Viện Khoa học vật liệu (IMS), Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST)), trong đó, trung mao chiếm ưu thế, kèm đóng góp đáng kể từ vi mao 1,9–2,5 nm.

2.3. Tổng hợp hạt $CaSiO_3$ mang 8-hydroxyquinoline

Các hạt $CaSiO_3$ xốp mang 8HQ được tổng hợp theo bốn bước. Trước tiên, 0,5 g $CaSiO_3$ được phân tán trong 10 mL ethanol (cốc A), đồng thời 0,5 g 8HQ được hòa tan trong 10 mL ethanol (cốc B). Dung dịch A được nhỏ giọt vào B dưới khuấy từ, tạo hỗn hợp C, tiếp tục khuấy 30 phút để thúc đẩy hấp phụ 8HQ lên bề mặt $CaSiO_3$. Hỗn hợp C sau đó được ủ ở 60 °C trong 24 giờ nhằm cố định 8HQ trong mạng lỗ xốp, rồi ly tâm, rửa bằng ethanol và sấy ở 70 °C đến khối lượng không đổi. Hàm lượng 8HQ hấp phụ được xác định bằng UV–Vis (thiết bị S80 Libra, Biochrom – Anh) tại IMS, VAST. Đường chuẩn được xây dựng với các dung dịch 8HQ (10–500 mg/L) tại λ_{max} = 240 nm, cho phương trình A = 0,0297C + 1,4296 (R^2 = 0,9897). Nồng độ 8HQ dư (Ce) sau hấp phụ được tính toán dựa trên đường chuẩn này. Lượng hấp phụ (q, mg/g) của $CaSiO_3$ đối với 8HQ được tính toán dựa trên phương trình cân bằng khối lượng sau:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)\text{xV}}{\text{m}}$$

trong đó, C_0 là nồng độ ban đầu của 8HQ (mg/L), C_e là nồng độ cân bằng sau hấp phụ (mg/L), V là thể tích dung dịch (L) và m là khối lượng $CaSiO_3$ sử dụng (g). Kết quả cho thấy dung lượng tải 8HQ cuối cùng của vật liệu composite $CaSiO_3$ - 8HQ đạt 73,2 mg/g.

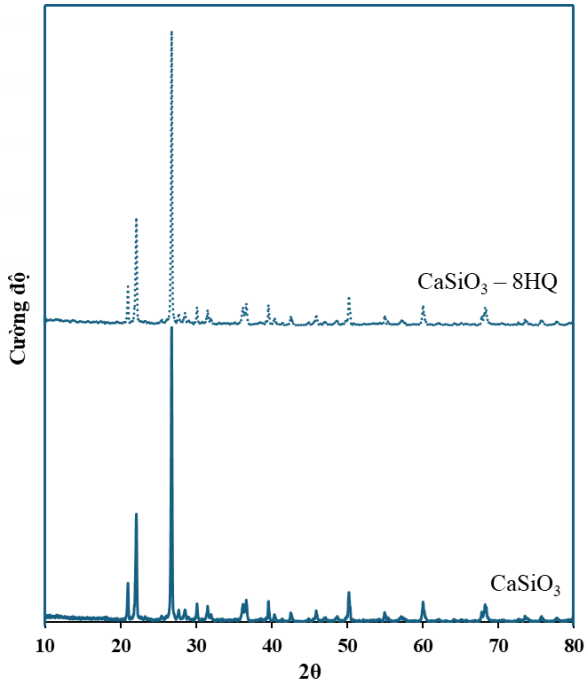
2.4. Phương pháp phân tích và thử nghiệm

Hình thái học của hạt nano trước và sau biến tính hữu cơ được khảo sát bằng hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM, Hitachi S-4800, Nhật Bản) tại IMS, VAST. Đặc trưng pha và cấu trúc tinh thể được xác định bằng nhiễu xạ tia X (XRD, Bruker D8-Advance 5005) sử dụng bức xạ CuKα (λ = 1,5406 Å) với tốc độ quét 0,01°/s ở nhiệt độ phòng tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Khả năng giải phóng 8-hydroxyquinoline (8HQ) từ $CaSiO_3$ được đánh giá bằng cách phân tán vật liệu vào dung dịch ở các pH 3, 7, 9 và 12, nồng độ 8HQ được giải phóng theo thời gian được theo dõi bằng phổ UV–Vis (S80 Libra, Biochrom – Anh) tại IMS, VAST. Đường chuẩn được xây dựng từ các dung dịch 8HQ chuẩn (10-500 mg/L) tại λ_{max} = 240 nm, cho phương trình A = 0,0297C + 1,4296 (R^2 = 0,9897), dùng để tính toán nồng độ 8HQ giải phóng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của hạt $CaSiO_3$ và $CaSiO_3$ mang 8HQ được trình bày trên Hình 1.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của $CaSiO_3$ và $CaSiO_3$ mang 8HQ ($CaSiO_3$ – 8HQ)

Giản đồ XRD của $CaSiO_3$ (Hình 1) cho thấy các đỉnh đặc trưng tại 2θ ≈ 22,9°, 26,6°, 29,4°, 32,1°, 36,0°, 49,7°, 59,9° và 68,9°, trong đó đỉnh mạnh tại 26,6° được gán cho mặt (101) của thạch anh (SiO_2, PDF 46-1045), còn lại phù hợp với pha wollastonite ($CaSiO_3$, PDF 84-0655). Điều này chứng tỏ vật liệu thu được chủ yếu là $CaSiO_3$ tinh thể, kèm một lượng nhỏ tạp thạch anh. Sau khi hấp phụ 8HQ, mẫu $CaSiO_3$-8HQ (Hình 1) vẫn thể hiện các đỉnh đặc trưng của wollastonite, không xuất hiện thêm pha mới, chứng tỏ cấu trúc tinh thể $CaSiO_3$ được bảo toàn. Kết quả này gợi ý rằng 8HQ gắn lên $CaSiO_3$ chủ yếu thông qua hấp phụ bề mặt hoặc tương tác yếu, thay vì hình thành cấu trúc đồng tinh thể [9].

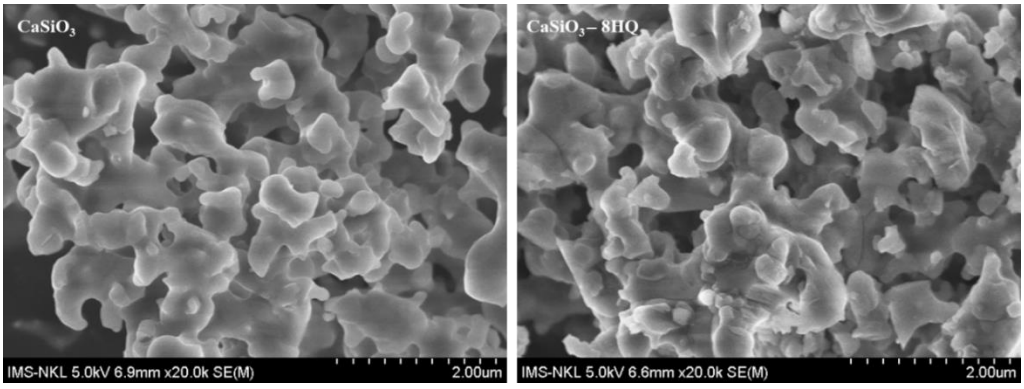
3.2. Phân tích ảnh SEM

Ảnh FESEM của vật liệu $CaSiO_3$ và $CaSiO_3$–8HQ được trình bày trên Hình 2. Có thể thấy sự khác biệt rõ rệt về hình thái bề mặt của $CaSiO_3$ trước và sau khi hấp phụ chất ức chế ăn mòn 8-hydroxyquinoline (8HQ).

Mẫu $CaSiO_3$ thể hiện bề mặt gồm các khối tập hợp không đồng nhất, với nhiều rãnh, lỗ xốp và khe hở giữa các hạt, phản ánh cấu trúc xốp đặc trưng của $CaSiO_3$. Các lỗ xốp quan sát được có kích thước trong khoảng 200 nm, tương ứng với hệ vi – trung mao (meso–macroporous). Hình thái này thuận lợi cho quá trình hấp phụ và giải phóng các phân tử hoạt tính như 8HQ.

Sau khi hấp phụ 8HQ, bề mặt mẫu $CaSiO_3$–8HQ trở nên đặc và đồng đều hơn, đồng thời nhiều lỗ xốp ban đầu đã bị lấp đầy một phần. Đáng chú ý, các hạt $CaSiO_3$–8HQ thể hiện hiện tượng nhám bề mặt rõ rệt so với bề mặt tương đối trơn nhẵn của $CaSiO_3$ ban đầu. Hiện tượng này cho thấy 8HQ đã được hấp phụ hiệu quả lên bề mặt $CaSiO_3$, có thể thông qua tương tác phối trí giữa nguyên tử N, O của 8HQ và ion Ca^{2+}, đồng thời thâm nhập vào các mao quản bên trong mạng lưới $CaSiO_3$.

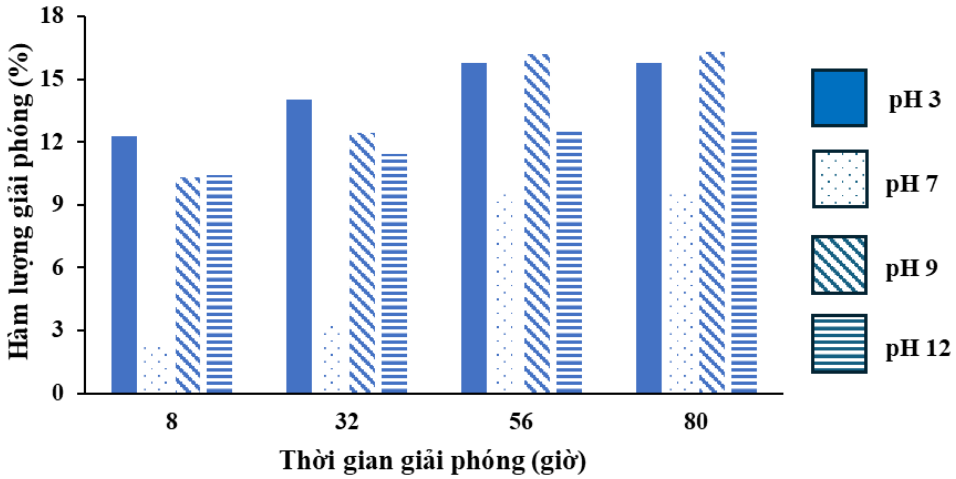
Sự biến đổi hình thái này của $CaSiO_3$ không chỉ khẳng định quá trình hấp phụ 8HQ thành công mà còn cho thấy sự xuất hiện của các vùng vi – trung mao cùng độ nhám bề mặt cao có thể tăng cường khả năng lưu giữ và giải phóng chất ức chế, góp phần cải thiện hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của vật liệu trong môi trường ứng dụng.



Hình 2. Ảnh SEM của $CaSiO_3$ và $CaSiO_3$-8HQ

3.3. Khả năng giải phóng 8HQ của vật liệu $CaSiO_3$-8HQ ở các môi trường pH khác nhau

Khả năng giải phóng 8HQ từ $CaSiO_3$-8HQ được khảo sát bằng cách phân tán vật liệu (1 g/100 mL) trong dung dịch nước ở các môi trường pH khác nhau (3, 7, 9 và 12). Hỗn hợp được khuấy đều, sau đó lấy mẫu định kỳ để tách bỏ hạt rắn. Dung dịch thu được được phân tích bằng phổ UV–Vis và nồng độ 8HQ xác định theo đường chuẩn (Mục 2.4). Kết quả giải phóng 8HQ (tính theo phần trăm so với lượng ban đầu) trong các môi trường pH khác nhau được trình bày ở Hình 3.

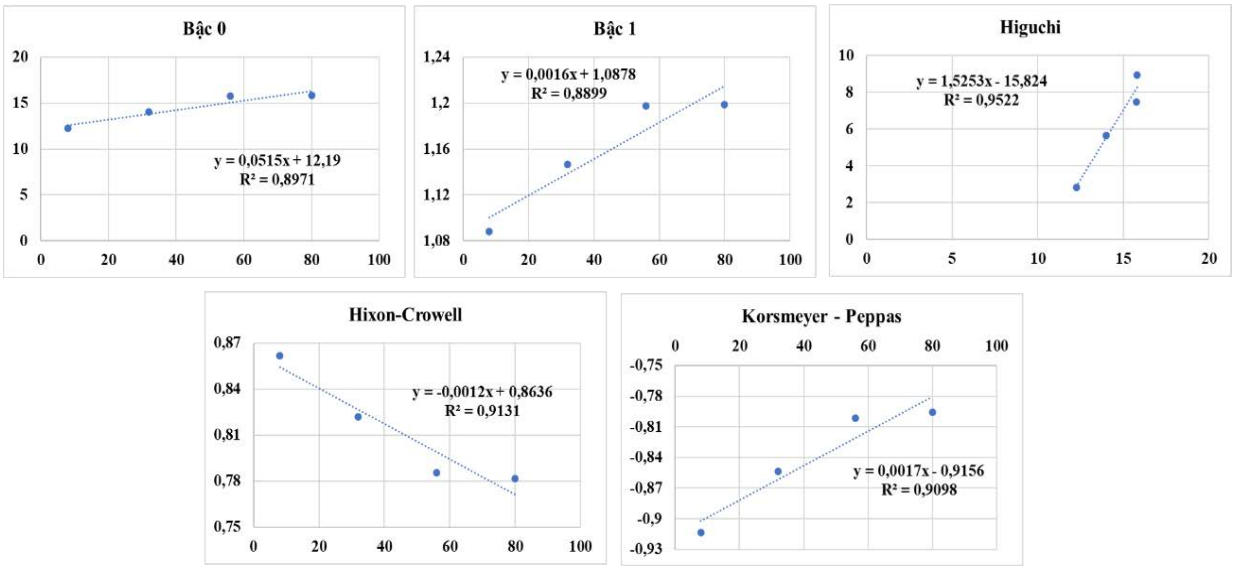


Hình 3. Hàm lượng 8HQ giải phóng từ $CaSiO_3$-8HQ có hàm lượng 1 g/100 mL ở các môi trường pH khác nhau so với hàm lượng 8HQ ban đầu

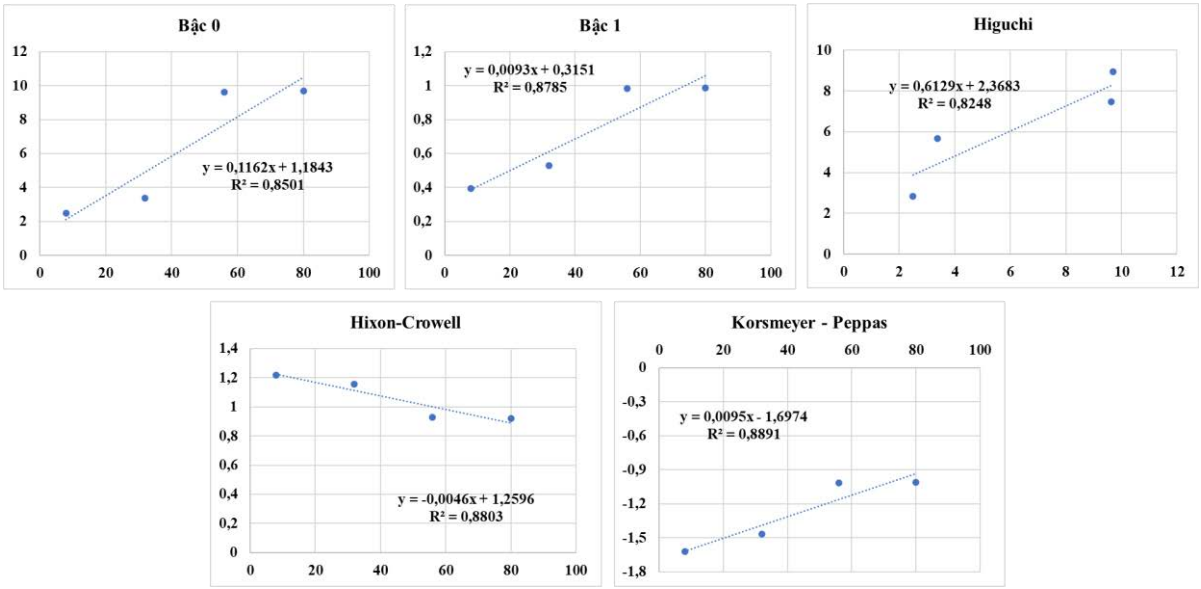
Cụ thể, hàm lượng 8HQ giải phóng cực đại đạt 11,57 mg/L tại pH 3, 11,93 mg/L tại pH 9, 9,22 mg/L tại pH 12, trong khi chỉ đạt 7,1 mg/L tại pH 7. Sau khoảng 80 giờ, nồng độ 8HQ gần như không thay đổi, chứng tỏ hệ đã đạt trạng thái bão hòa. Xu hướng này chủ yếu do ảnh hưởng đồng thời của ba yếu tố: (i) độ hòa tan phụ thuộc pH. 8HQ dễ bị proton hóa ở môi trường axit (pH 3) và ổn định ở môi trường kiềm (pH 9), làm tăng giải phóng lượng 8HQ, trong khi ở môi trường pH trung tính, độ hòa tan 8HQ giảm rõ rệt; (ii) tương tác với bề mặt $CaSiO_3$ – tại môi trường pH 7, 8HQ hình thành liên kết bền hơn với bề mặt, hạn chế quá trình giải phóng; và (iii) sự cạnh tranh ion – các ion trong môi trường trung tính có thể hấp phụ là chủ yếu, cản trở sự giải phóng 8HQ. Như vậy, cơ chế giải phóng 8HQ từ $CaSiO_3$ phụ thuộc đồng thời vào độ hòa tan, tương tác bề mặt và yếu tố môi trường.

3.4. Động học giải phóng 8HQ

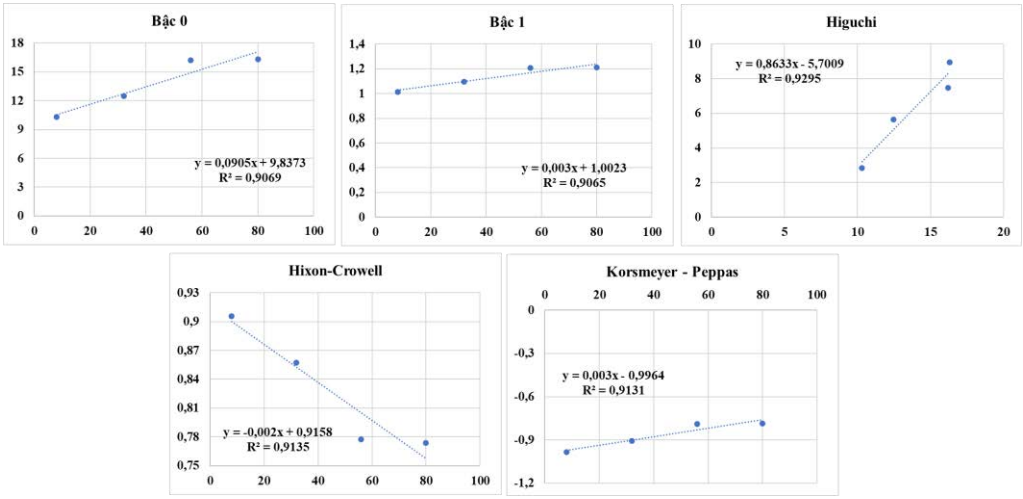
Phương trình động học giải phóng chất ức chế ăn mòn $CaSiO_3$-8HQ ở các môi trường pH khác nhau theo các mô hình động học khác nhau được trình bày trên các Hình 4 đến Hình 7. Kết quả xác định hệ số hồi quy tuyến tính R^2 phản ánh giải phóng 8HQ từ các mẫu $CaSiO_3$-8HQ trong dung dịch đệm pH khác nhau theo các mô hình động học khác nhau được trình bày trong Bảng 1.



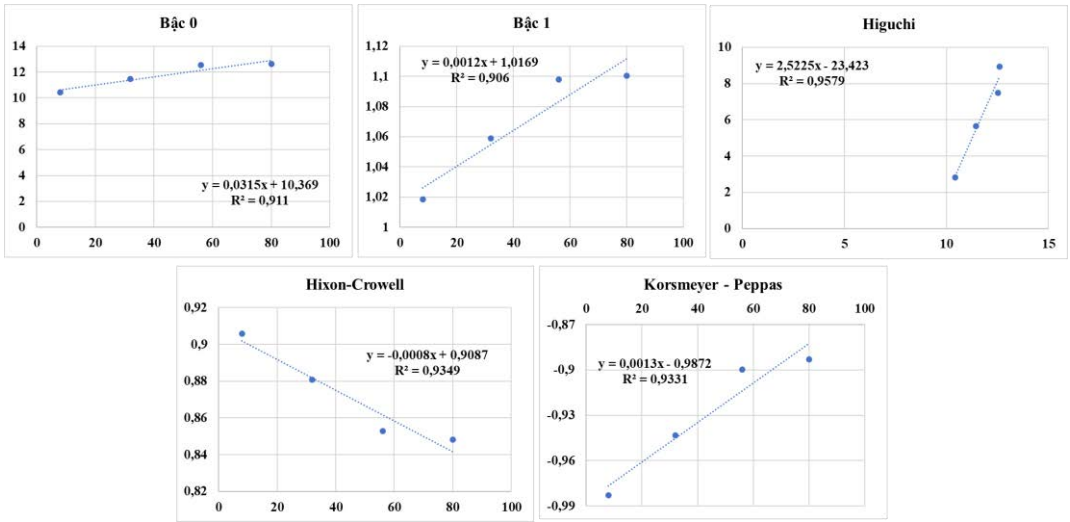
Hình 4. Mô hình động học giải phóng chất ức chế ăn mòn của $CaSiO_3$-8HQ ở môi trường pH 3



Hình 5. Mô hình động học giải phóng chất ức chế ăn mòn của $CaSiO_3$-8HQ ở môi trường pH 7



Hình 6. Mô hình động học giải phóng chất ức chế ăn mòn của $CaSiO_3$-8HQ ở môi trường pH 9



Hình 7. Mô hình động học giải phóng chất ức chế ăn mòn của $CaSiO_3$-8HQ ở môi trường pH 12

Bảng 1. Hệ số hồi quy R^2 phản ánh giải phóng 8HQ từ $CaSiO_3$-8HQ theo mô hình động học khác nhau trong các môi trường pH khác nhau

pH	Động học Bậc 0	Động học Bậc 1	Higuchi	Hixon-Crowell	Korsmeyer - Peppas
3	0,8971	0,8899	**0,9522**	0,9131	0,9098
7	0,8501	0,8785	0,8248	0,8803	**0,8891**
9	0,9069	0,9065	**0,9295**	0,9135	0,9131
12	0,911	0,906	**0,9579**	0,9349	0,9331

Số liệu trong Bảng 1 cho thấy, quá trình giải phóng 8HQ từ các hạt $CaSiO_3$-8HQ thích hợp với mô hình động học Higuchi ở các môi trường axit và môi trường kiềm, ở môi trường trung tính (pH 7), mô hình động học thích hợp là Korsmeyer – Peppas. Điều này có thể do sự tồn tại của 8HQ trong các môi trường pH khác nhau là khác nhau (như đã giải thích ở Mục 3.3). Do đó, gây ra sự sai khác trong động học giải phóng chất ức chế ăn mòn từ các hạt $CaSiO_3$.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano $CaSiO_3$ xốp mang 8-hydroxyquinoline (8HQ) đã được tổng hợp và đặc trưng bằng XRD, SEM và UV-Vis. Kết quả XRD cho thấy cấu trúc tinh thể $CaSiO_{33}$ hầu như không thay đổi sau khi hấp phụ 8HQ, chứng tỏ quá trình chỉ liên quan đến tương tác bề mặt. Ảnh SEM cho thấy hình thái bề mặt biến đổi rõ rệt, từ cấu trúc xốp, không đồng nhất sang hình thái đặc, mịn và đồng đều hơn sau khi hấp phụ 8HQ. Thí nghiệm giải phóng chứng minh khả năng phóng thích 8HQ phụ thuộc mạnh vào pH: cao nhất ở pH 3 và 9, thấp nhất ở pH 7; sau khoảng 80 giờ hệ đạt trạng thái bão hòa. Phân tích động học cho thấy mô hình Higuchi phù hợp trong môi trường axit và kiềm, trong khi mô hình Korsmeyer – Peppas mô tả tốt hơn ở pH trung tính. Những kết quả này khẳng định tiềm năng ứng dụng của $CaSiO_3$-8HQ như một hệ mang – giải phóng chất ức chế ăn mòn thông minh, có khả năng điều chỉnh theo điều kiện môi trường.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam theo mã số đề tài TĐVLTT.02/24-26.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Vinodhini S. P., Xavier J. R. and Priyadharshini A. - A review on flame retardant, anticorrosion, and mechanical properties of multifunctional polymer nanocomposite coatings for industrial applications, Prog. Org. Coat. **206** (2025) 109361.
2. Udoh I. I., Shi H., Daniel E. F., Li J., Gu S., Liu F. and Han E.-H. - Active anticorrosion and self-healing coatings: A review with focus on multi-action smart coating strategies, J. Mater. Sci. Technol. **116** (2022) 224-237.
3. Chen S., Huang Z., Yuan M., Huang G., Guo H., Meng G., Feng Z. and Zhang P. - Trigger and response mechanisms for controlled release of corrosion inhibitors from micro/nanocontainers interpreted using endogenous and exogenous stimuli: A review, J. Mater. Sci. Technol. **125** (2022) 67-80.
4. Yang F., Lu J., Ke Q., Peng X., Guo Y. and Xie X. - Magnetic mesoporous calcium silicate/chitosan porous scaffolds for enhanced bone regeneration and photothermal-chemotherapy of osteosarcoma, Sci. Rep. **8** (2018) 7345.
5. Berdimurodov E., Verma C., Berdimuradov K., Quraishi M. A., Kholikov A., Akbarov K., Umirov N. and Borikhonov B. – 8–Hydroxyquinoline is key to the development of corrosion inhibitors: An advanced review, Inorg. Chem. Commun. **144** (2022) 109839.

6. Kartsonakis I., Daniilidis I. and Kordas G. - Encapsulation of the corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline into ceria nanocontainers, J. Sol-Gel Sci. Technol. **48** (2008) 24-31.
7. Olivieri F., Castaldo R., Cocca M., Gentile G. and Lavorgna M. - Mesoporous silica nanoparticles as carriers of active agents for smart anticorrosive organic coatings: a critical review, Nanoscale **13** (2021) 9091-9111.
8. Ren S., Meng F., Li X., Cui Y., Liu R., Liu Y., Hu X., Liu L. and Wang F. - A self-healing epoxy composite coating based on pH-responsive PCN-222 smart containers for long-term anticorrosion of aluminum alloy, Corros. Sci. **221** (2023) 111318.
9. Maryam K. J., Luis P., Gavin M. W., and Denise M. C. - Creating cocrystals: a review of pharmaceutical cocrystal preparation routes and applications, Cryst. Growth Des. **18** (2018), 6370-6387.

Properties of nano calcium silicate loaded with 8-hydroxyquinoline

Abstract. $CaSiO_3$ nanoparticles loaded with 8-hydroxyquinoline (8HQ) were prepared and characterized by XRD, SEM, and UV–Vis spectroscopy. XRD confirmed that 8HQ was adsorbed on the $CaSiO_3$ surface without altering its crystalline structure. SEM revealed a transformation from a porous, heterogeneous morphology to a denser and smoother surface after 8HQ incorporation, indicating effective loading. The release of 8HQ was strongly pH-dependent, with maximum release at pH 3 and 9, and minimal at pH 7. Saturation was reached after ~80 h, beyond which no further increase in concentration was observed. Kinetic modeling showed that the Higuchi model described release in acidic and alkaline media, while the Korsmeyer–Peppas model fit better under neutral conditions. These results demonstrate the potential of $CaSiO_3$-8HQ as a responsive delivery system for smart corrosion protection, enabling controlled inhibitor release under varying environmental conditions.

Keywords: Calcium silicate ($CaSiO_3$), 8-hydroxyquinoline (8HQ), pH-responsive release, corrosion inhibition, controlled release system.

DOI: 10.15625/vap.2025.0157

Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng silane biến tính đến tính chất của hạt nanosilica và hiệu quả gia cường của nanosilica đối với nhựa HDPE

Nguyễn Thị Minh Phương[1,*], Dương Ngô Vụ, Phạm Thanh Sơn[1], Hoàng Tuấn Hưng[1], Phạm Thu Trang[2], Nguyễn Quang Huy[2], Nguyễn Văn Khôi[2], Lê Văn Đức[1], Nguyễn Minh Anh[1]

[1]Viện Nghiên cứu và Phát triển Vật liệu mới,
km 22 Khu tiểu thủ công nghiệp Ngọc Hòa, phường Chương Mỹ, Hà Nội.
[2]Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 đường Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội.

*Email: *phuongntm.vhh@gmail.com*

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu nanocomposite đang trở thành xu hướng phát triển mạnh mẽ nhờ khả năng kết hợp ưu điểm của nền polymer và hạt nano, tạo ra sản phẩm có tính chất vượt trội về cơ học, nhiệt và độ bền môi trường [1]. Xu hướng này đáp ứng nhu cầu chế tạo vật liệu nhẹ, bền, đa chức năng cho công nghiệp hiện đại. Các loại nhựa thường được sử dụng làm nền cho nanocomposite rất đa dạng, bao gồm polyolefin (PE, PP), polyvinyl chloride (PVC), polystyrene (PS), polyamide (PA), polycarbonate (PC) và polyester. Tùy theo mục đích ứng dụng, việc lựa chọn nhựa nền sẽ quyết định tính chất cơ học, nhiệt và khả năng gia công của nanocomposite. Các hạt nano như silica, clay, graphene hay TiO_2 đang được nghiên cứu rộng rãi nhằm chế tạo những loại nhựa có tính năng cao, đáp ứng yêu cầu khắt khe của các lĩnh vực kỹ thuật và công nghiệp [2-5].

Vật liệu nanosilica có khả năng ổn định hóa học cao, không bị phân hủy trong hầu hết các môi trường, không làm ảnh hưởng đến tính chất điện của sản phẩm, với ưu điểm giá thành hợp lý nên nano silica được ưu tiên lựa chọn để gia cường cho nhựa [6]. Tuy nhiên, nanosilica có nhiều nhóm hydroxyl (-OH) trên bề mặt mang tính chất phân cực mạnh nên khó phân tán trong nền nhựa có tính kỵ nước. Để khắc phục hiện tượng này, một số phương pháp biến tính bề mặt nanosilica như biến tính bề mặt bằng chất hoạt động bề mặt [7], bằng các hợp chất silane [8], xử lý bề mặt bằng plasma, xử lý nhiệt, chiếu UV [9] … Một trong những phương pháp cải thiện bề mặt nanosilica hiệu quả và phổ biến là biến tính bề mặt bằng tác nhân silane. Một số tác nhân silan điển hình đã được sử dụng để biến tính nanosilica bao gồm γ-aminopropyltriethoxysilane (APTES), γ-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS), hoặc vinyltriethoxysilane (VTES) … Tác giả I.A. Rahman [10] đã biến tính nanosilica bằng γ-aminopropyltriethoxysilane (APTES) theo phương pháp đồng ngưng tụ, thu được hạt nanosilica kích thước ~60 nm, phân tán tốt và bề mặt mang nhóm amino, cải thiện khả năng tương thích với nền. D. Stojanović và cộng sự [11] đã biến tính nanosilica bằng γ-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MEMO) và γ-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GLYMO), cho kết quả cải thiện sự phân tán hạt trong nền HDPE và tăng tính chất cơ lý. Các tác giả Reza G., Masoud J. [12] đã biến tính nanosilica bằng silane vinyltriethoxysilane (VTES), cho kết quả hình thành liên kết hóa học với bề mặt SiO_2, cải thiện tính kỵ nước, tăng độ bền cơ học và nâng cao khả năng tách dầu/nước của vật liệu nanocomposite. Do vậy, việc nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân silane đến tính chất hạt nano silica và hiệu quả gia cường của nanosilica biến tính đến tính chất đặc trưng vật liệu composite HDPE/silica có ý nghĩa khoa học và thực tiễn quan trọng.

Trong bài báo này, hàm lượng 3-aminopropyltriethoxysilane được khảo sát trong khoảng 0-8%. Hạt nanosilica trước và sau khi biến tính được kiểm tra hình thái học bề mặt, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier. Composite nanosilica trên nền nhựa HDPE được đánh giá tính lưu biến nóng chảy, tính chất cơ lý và tính chất nhiệt.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

+ Nhựa HDPE, khối lượng riêng 0,952 g/cm^3 (Trung Quốc).

+ Nanosilica, kích thước hạt 10-20nm (Sigma).

+ 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES), độ tinh khiết ≥ 99% (Sigma).

+ Kẽm stearat, dạng bột trắng, độ tinh khiết ≥ 99% (Sigma).

+ NaOH, độ tinh khiết ≥ 98% (Trung Quốc).

+ Axit acetic, độ tinh khiết ≥ 99% (Trung Quốc).

+ Etanol, độ tinh khiết ≥ 99% (Trung Quốc).

2.2. Phương pháp

2.2.1. Chuẩn bị mẫu

Silane hóa nanosilica

Nanosilica được tiền xử lý với dung dịch NaOH 0,28M (nanosilica/NaOH tỷ lệ mol 2/1) bằng cách đun hồi lưu trong 24h ở 60 ^{o}C. Thêm axit acetic để trung hòa hỗn hợp đến pH 7. Sau đó, nanosilica được lọc rửa với etanol và sấy khô ở 80 ^{o}C.

Chuẩn bị dung dịch cồn/nước tỷ lệ khối lượng 95/5, thêm nanosilica rung siêu âm trong 1 giờ. 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) được thêm vào theo tỷ lệ như Bảng 1. Điều chỉnh pH về 4-5 bằng axit acetic. Hỗn hợp được tiến hành đun hồi lưu ở 80 ^{o}C trong 24 h. Sau đó, mẫu được rửa bằng etanol để loại bỏ silane dư. Nanosilica được lọc và sấy khô ở 80 ^{o}C.

Gia cường cho nhựa HDPE

Nhựa HDPE, nanosilica, phụ gia quá trình và phụ gia trợ phân tán kẽm stearat được sấy ở 50^{o}C trong 8 giờ. Các thành phần gồm: 87% nhựa HDPE, 10% nanosilica, 2% phụ gia trợ phân tán kẽm stearat, 1% phụ gia quá trình FX-5920A được định lượng và trộn đều trước khi đưa vào thiết bị trộn kín Brabender PlastoGraph (Đức). Hỗn hợp được trộn ở 180 ^{o}C, tốc độ trục vít 50 vòng/phút trong thời gian 10 phút. Sau đó, mẫu được lấy ra đưa vào máy ép thủy lực, ở nhiệt độ 180 ^{o}C, lực ép 20 MPa trong 20 phút tạo thành các tấm có độ dày 1-2 mm.

Bảng 1. Thành phần các chất biến tính nanosilica

Tên mẫu	Nanosilica	APTES	
	(g)	(%) so với nanosilica	(g)
0APTES	3	0	0
2APTES	3	2	0,06
4APTES	3	4	0,12
6APTES	3	6	0,18
8APTES	3	8	0,24

2.2.2. Phương pháp phân tích

- Hình thái học bề mặt hạt nanosilica được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét JSM – IT800, bề mặt gãy của vật liệu nanocomposite được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét JEOL 6390.

- Phổ hồng ngoại: được đo trên thiết bị Quang phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR IMPACT Nicolet 410, trong vùng 4000 - 400 cm^{-1}.

- Tính chất cơ lý: các mẫu nhựa HDPE được xác định tính chất cơ lý theo tiêu chuẩn ASTM D638, tốc độ kéo 50 mm/phút.

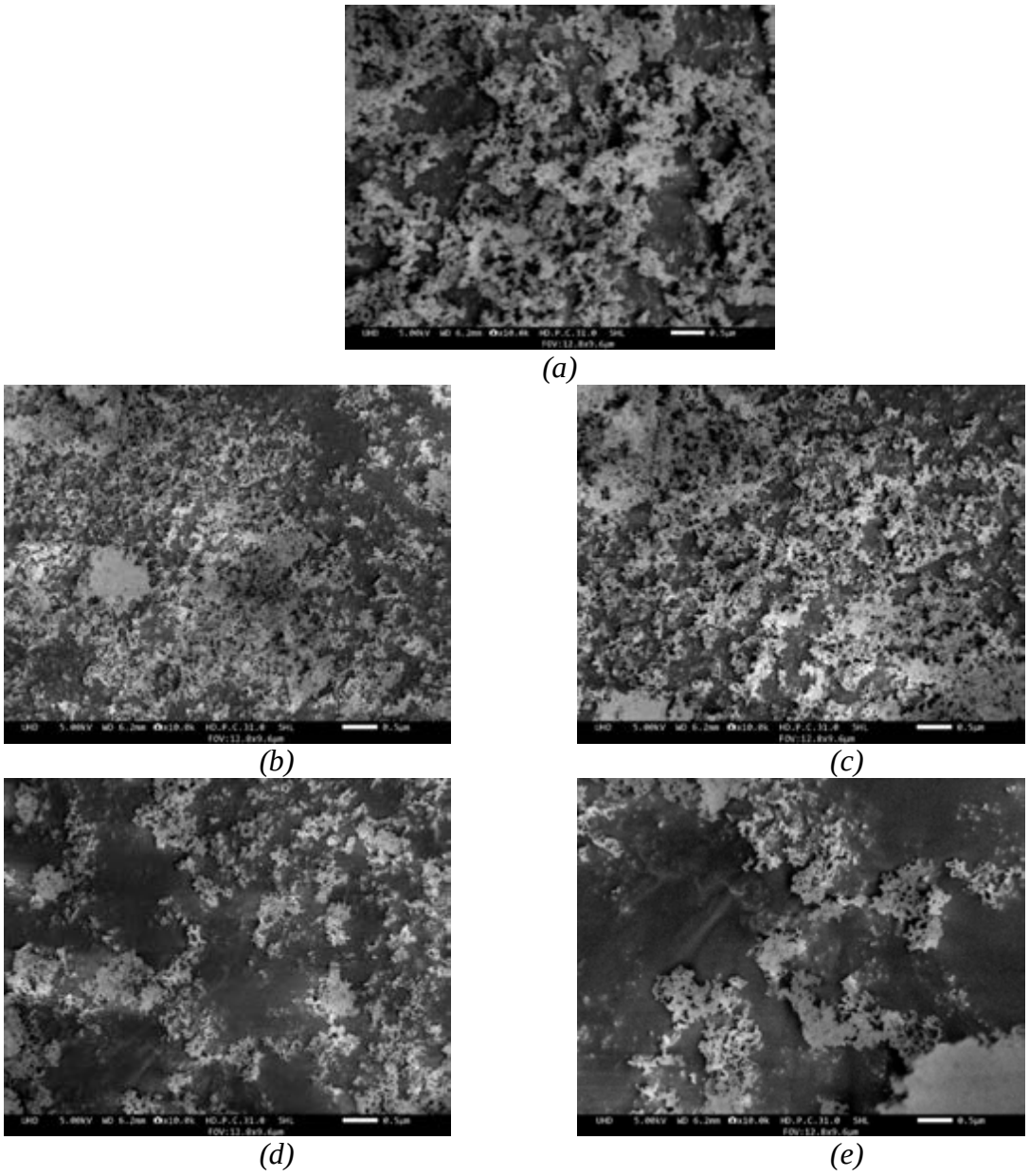
- TGA: được đo trên modul phân tích nhiệt trọng lượng kết hợp nhiệt lượng vi sai quét TG/DSC1600, tốc độ gia nhiệt 10 ^{0}C/phút trong môi trường không khí từ nhiệt độ phòng đến 900 ^{o}C.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

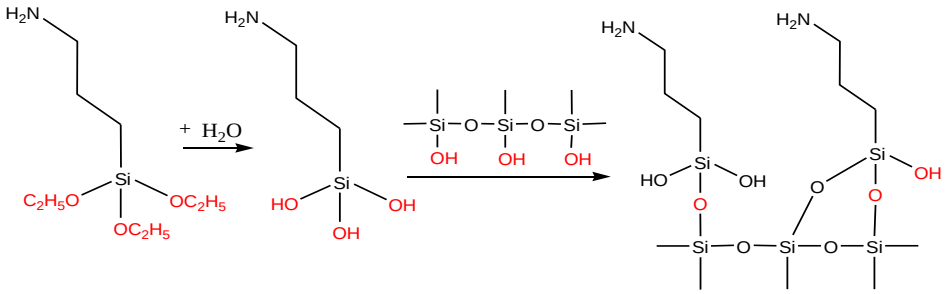
3.1. Đặc trưng cấu trúc và tính chất bề mặt của nanosilica biến tính silane APTES

3.1.1. Hình thái học bề mặt

Hình thái học bề mặt gãy của các mẫu nanosilica chưa biến tính và biến tính với APTES với hàm lượng 0-8% (so với nanosilica) được tổng hợp trong Hình 1.



Hình 1. Hình thái học bề mặt gãy các mẫu nanosilica: (a) chưa biến tính, và biến tính với (b) 2% APTES, (c) 4% APTES, (d) 6% APTES, (e) 8% APTES



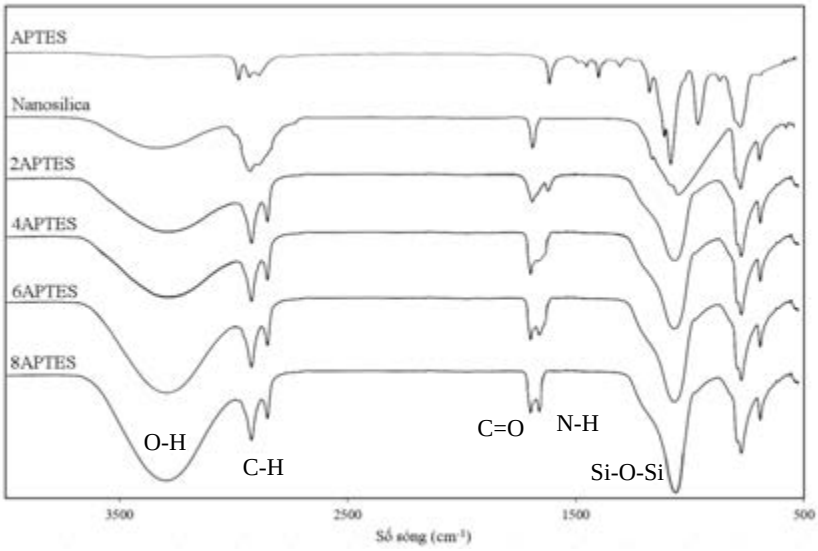
Hình 2. Tương tác giữa nanosilica và APTES

Kết quả hình thái học bề mặt cho thấy, hạt nanosilica chưa biến tính (1a) có kích thước hạt to, các hạt có hiện tượng co cụm. Hạt nanosilica được biến tính với APTES (Hình 1b-e) có xu hướng giảm kích thước giảm rõ rệt, hạt bông xốp hơn do được bao phủ lớp hữu cơ xung quanh bề mặt hạt. Với hàm lượng 2% silane (Hình 1b), hạt silica nhỏ tuy nhiên còn vài điểm co cụm do bề mặt hạt chưa được bao quanh tối đa bởi các nhóm chức hữu cơ. Hàm lượng 4-6% silane (Hình 1c-d), hạt tơi rời không bị kết tụ. Điều này có thể giải thích do các nhóm hydroxyl trên bề mặt nanosilica sẽ được thay thế bằng các nhóm chức hữu cơ của silane, làm giảm số lượng nhóm silanol hoạt động, do đó làm giảm xu hướng kết tụ của các hạt silica.

Khi hàm lượng silane tăng cao (8%), kích thước hạt nhỏ, nhưng các điểm co cụm xuất hiện và tăng lên về mật độ và kích thước.

3.1.2. FTIR

Phổ hồng ngoại của APTES, nanosilica chưa biến tính và các mẫu nanosilica biến tính 2-8% APTES được trình bày trong hình 3.



Hình 3. Giản đồ FT-IR của các mẫu nanosilica, APTES và và các mẫu nanosilica biến tính với các hàm lượng APTES khác nhau (2-8%)

Từ kết quả hình trên cho thấy, phổ hồng ngoại nanosilica ban đầu đặc trưng bởi các pic ở 3400 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn của Si-OH, pic 2922 và 2845 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn của nhóm C-H, pic ở 1701 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn của nhóm C=O, pic ở 1100 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn bất đối xứng Si-O-Si, pic ở 798 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn đối xứng Si-O-Si [13-16]. Phổ hồng của APTES đặc trưng bởi các pic ở 1641 cm^{-1} và 700cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn nhóm N-H, các pic ở 2920 cm^{-1} và 2840 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn của nhóm C-H, các pic từ 900 đến 110 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn của Si-O [17]. Sau khi biến tính, phổ hồng ngoại của nanosilica có các đỉnh đặc trưng ở ở 3400 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn của nhóm N-H, 1641 cm^{-1} đặc trưng cho dao

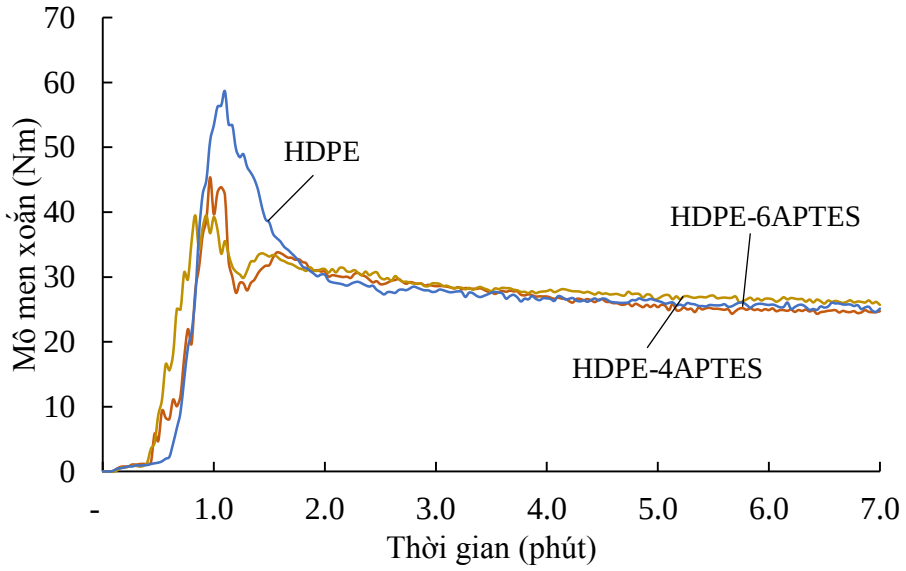
động uốn cong của nhóm NH_2 tự do trong APTES được gắn trên bề mặt silica. Đỉnh lớn ở 1029 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn Si-O-Si [18]. Sự xuất hiện của các nhóm chức hữu cơ chứng tỏ APTES đã được gắn lên bề mặt của hạt nanosilica. Khi tăng hàm lượng APTES, các pic ở 3400 cm^{-1} (nhóm N-H), 1100 cm^{-1} (Si-O-Si), 1641 cm^{-1} (N-H) tăng lên về cường độ.

3.2. Tính chất của vật liệu composit HDPE/nanosilica

Các nanosilica được biến tính với hàm lượng 4 và 6% APTES có cảm quan hạt nhỏ, tơi rời, bông xốp, ít điểm co cụm được lựa chọn để chế tạo nanocomposite HDPE. Các tính chất đặc trưng của nanocomposite (đặc trưng lưu biến nóng chảy, tính chất cơ lý, tính chất nhiệt) được đánh giá, kết quả được trình bày như dưới đây.

3.2.1. Tính lưu biến

Hình 4 trình bày giản đồ mômen xoắn của các mẫu HDPE và composite được gia cường với nanosilica biến tính với các hàm lượng silane khác nhau.



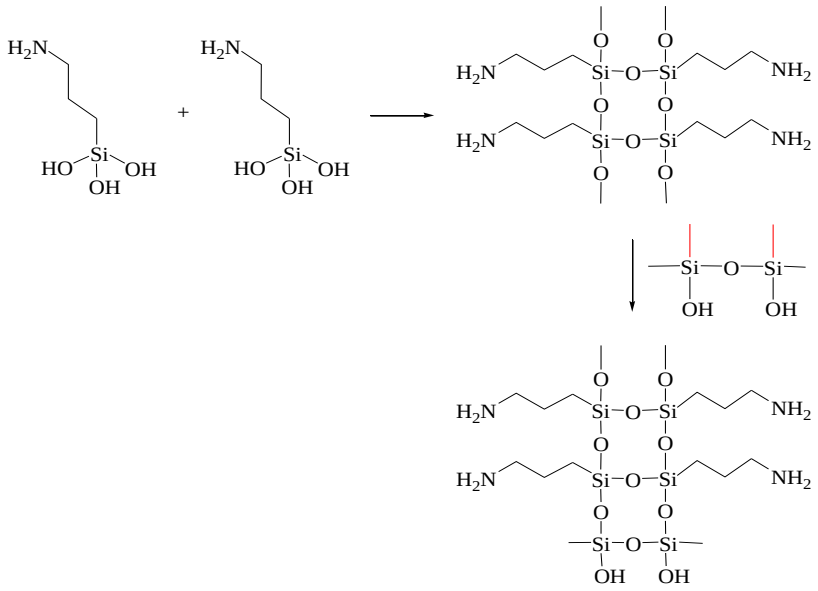
Hình 4. Giản đồ lưu biến nóng chảy của HDPE và các mẫu HDPE/nanosilica

Bảng 2. Đặc trưng trạng thái nóng chảy

Tên mẫu	Thời gian nóng chảy (phút)	Mômen xoắn (Nm)	Nhiệt độ nóng chảy (^oC)
HDPE	3,54	27,5	187,3
HDPE-4APTES	1,46	27,3	185,7
HDPE-6APTES	1,92	28,5	187,6

Bảng trên cho thấy, sự có mặt của nanosilica làm cho thời gian nóng chảy của HDPE ngắn hơn. Các hạt nanosilica đóng vai trò là trung tâm truyền nhiệt và phân tán nhiệt trong khối polyme, vì thế quá trình nóng chảy composite xảy ra nhanh hơn nên đỉnh nóng chảy của các mẫu composite thấp hơn đáng kể so với nhựa nguyên sinh. Khi tăng dần hàm lượng silane để biến tính nanosilica, bề mặt của hạt được bao phủ một lớp hữu cơ giúp hạt phân tán tốt hơn, làm độ nhớt và ma sát của hỗn hợp với trục trộn thay đổi nên mômen xoắn và nhiệt độ nóng chảy tăng lên. Sự thay đổi mômen xoắn có liên quan đến kích thước hạt phụ gia, khi hạt càng nhỏ, trạng thái nóng chảy diễn ra nhanh hơn [2]. Khi hàm lượng silane tăng cao (6%), thời gian nóng chảy của composite chậm hơn, momen xoắn nóng chảy của composite có xu hướng tăng hơn so với nhựa nền. Điều này là do các hạt đã xuất hiện hiện tượng kết tụ nhẹ nên giảm khả năng phân tán trong nhựa nền. Do lượng silane dư, sau khi thủy phân sẽ phản ứng tự ngưng tụ, hình thành một mạng lưới polysiloxane có

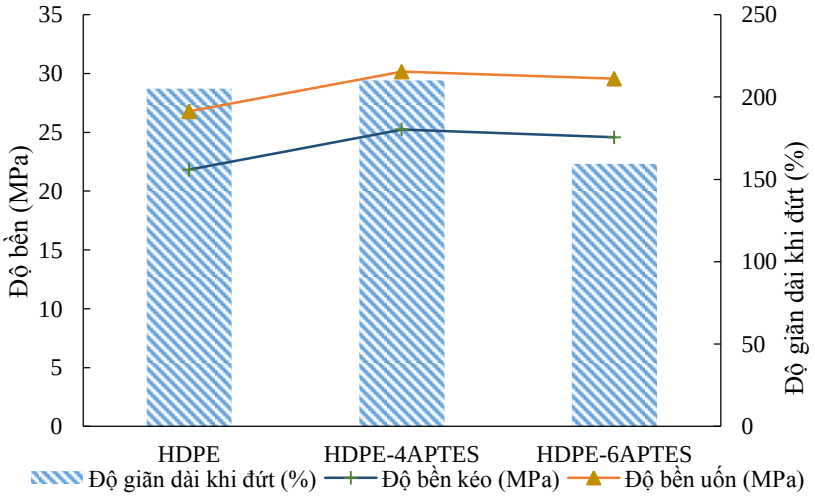
thể hoạt động như một rào cản ngăn chặn sự khuếch tán của các phân tử silane vào bên trong để hình thành liên kết mới với nhóm hydroxyl trên bề mặt vật liệu [19], gây cản trở và làm giảm hiệu xuất quá trình biến tính. Do đó, cần sử dụng nồng độ silane thích hợp để ngăn chặn sự tự ngưng tụ, đồng thời hạn chế độ dày của lớp siloxane tạo thành [20].



Hình 5. Phản ứng tự ngưng tụ của APTES sau khi thủy phân tạo thành mạng lưới polysiloxan trên bề mặt nanosilica

3.2.2. Tính chất cơ lý

Độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt và độ bền uốn của các mẫu composite chưa nanosilica không biến tính và được biến tính với các hàm lượng silane khác nhau được trình bày trong Hình 6.



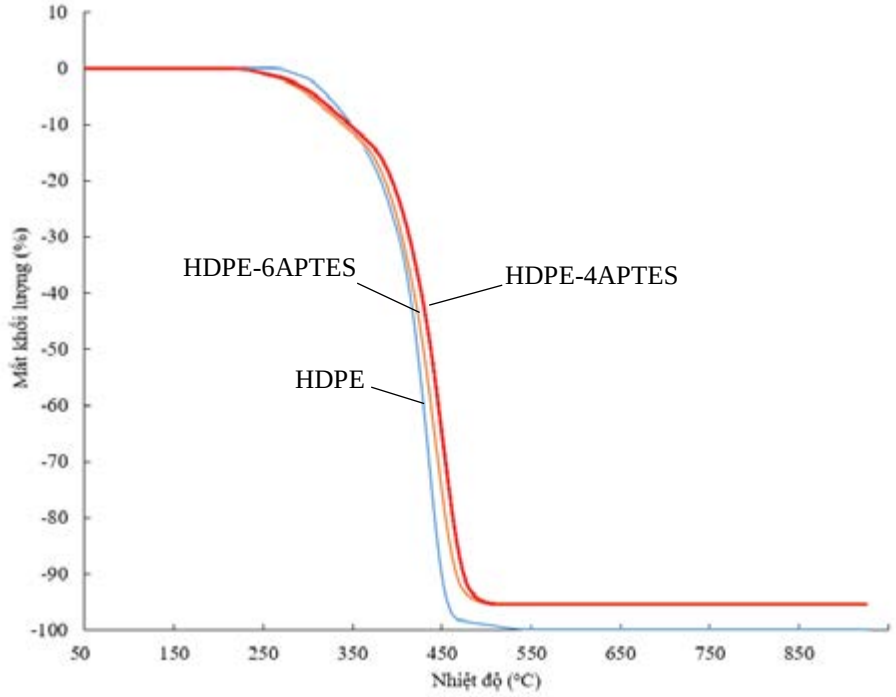
Hình 6. Tính chất cơ lý của HDPE và các nanocomposite

Nhựa ban đầu có độ bền kéo đạt 21,83MPa, khi đưa nanosilica vào, độ bền của polyme được cải thiện. Khi nanosilica được hữu cơ hóa bề mặt, silane được thủy phân chứa các nhóm silanol (Si-O-H) tạo liên kết hydro với các nhóm hydroxyl trên bề mặt nanosilica, từ đó gia tăng độ bền cho nhựa HDPE. Khi hàm lượng silane biến tính là 4%, các liên kết hydro giữa nanosilica và nhựa nền được hình thành dẫn đến độ bền kéo tăng lên 15,6%, độ bền uốn tăng 12,6%, độ giãn dài tăng nhẹ (từ 205,14% lên 210,08%). Khi hàm lượng silane tăng cao (6%), hiện tượng ngưng tụ silane bắt đầu xuất hiện trên bề mặt phụ gia gây cản trở liên kết giữa phụ gia silica và nhựa, làm cho tính chất cơ lý giảm. Một số nghiên cứu cũng chỉ ra một xu hướng

tương tự khi gia cường nhựa nhiệt dẻo bằng nanosilica được biến tính với hợp chất silane, tính chất cơ học của composite được cải thiện tốt [2, 11, 21].

3.2.3. Tính chất nhiệt

Hình 7 trình bày giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng của HDPE và các mẫu nanocomposite HDPE/nanosilica.



Hình 7. Giản đồ TGA của các mẫu HDPE được gia cường bằng nanosilica chưa biến tính và được biến tính với APTES

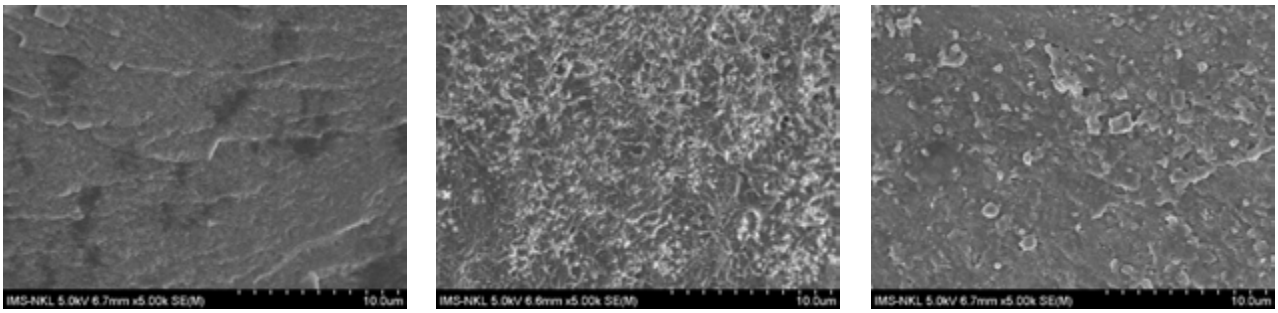
Bảng 3. Dữ liệu TGA

Mẫu	Nhiệt độ phân hủy cực đại (^oC)
HDPE	445,14
HDPE-4APTES	455,11
HDPE-6APTES	453,31

Từ kết quả cho thấy, các mẫu nanocomposite phân hủy nhiệt theo cơ chế một giai đoạn [22] có thể giải thích là sự phân hủy của nhựa HDPE. Khi nhựa HDPE được bổ sung nanosilica, nhiệt độ phân hủy cực đại của các mẫu tăng lên. Khi nanosilica đã được biến tính với 3APTES, phụ gia liên kết tốt hơn trong nhựa dẫn đến tăng độ bền nhiệt cho composite. Với hàm lượng silane 4%, nhiệt độ phân hủy cực đại của composite tăng lên khoảng 10^oC so với nhựa nguyên sinh. Tuy nhiên khi hàm lượng silane tăng cao (6%), hiệu suất silane hóa bị giảm đi do sự cản trở của mạng lưới polysiloxane, khả năng chịu nhiệt của nanocomposite cũng giảm đi. Do đó, nanosilica được biến tính với 4% APTES là phù hợp nhất để gia cường cho nhựa HDPE tăng khả năng bền nhiệt.

3.2.4. Hình thái học bề mặt

Hình thái học bề mặt gãy của HDPE và các nanocomposite được kiểm tra và trình bày trong Hình 8 dưới đây.



HDPE *HDPE-4APTES* *HDPE-6APTES*

Hình 8. Hình thái học bề mặt gãy của HDPE và các nanocomposite

Kết quả hình trên cho thấy, bề mặt gãy của nhựa HDPE nhẵn mịn, không có khuyết tật. Khi HDPE được gia cường bởi phụ gia nanosilica, quan sát thấy được các hạt phụ gia phân tán trên bề mặt gãy của composite. Các hạt nanosilica do đã được hữu cơ hóa bề mặt bằng các nhóm chức của silane nên phân tán khá đồng đều trong nhựa. Với mẫu composite được gia cường bằng nanosilica biến tính với 4% APTES, các hạt phân tán tốt, không quan sát thấy có điểm co cụm xuất hiện trên hình ảnh bề mặt gãy của nanocomposite. Với mẫu composite được gia cường bằng nanosilica biến tính với 6% APTES, quan sát thấy một số điểm kết tụ trên bề mặt gãy, điều này có thể giải thích do sự ngưng tụ của silane đã xảy ra trên bề mặt nanosilica đã bắt đầu xuất hiện làm giảm hiệu quả silane hóa bề mặt phụ gia. Do vậy, hàm lượng 4% APTES là hàm lượng phù hợp nhất cho hiệu quả biến tính bề mặt nanosilica.

4. KẾT LUẬN

Hạt nanosilica sau khi được biến tính với APTES đã giảm hiện tượng co cụm, kết tụ, các hạt bông xốp, tơi rời hơn và trên bề mặt xuất hiện sự bao phủ của hợp chất silane hữu cơ, hỗ trợ khả năng tương tác giữa các thành phần của nanocomposite. Phổ hồng ngoại cho thấy nhóm chức hữu cơ của APTES đã được đính trên bề mặt nanosilica. Tính chất cơ lý và tính chất của nanocomposite được cải thiện đáng kể so với nhựa nguyên sinh đã cho thấy hiệu quả gia cường của nanosilica (đã silane hóa) đối với nhựa HDPE. Kết quả thu được từ nghiên cứu này cho thấy hàm lượng silane biến tính đóng vai trò quan để tạo ra vật liệu nanocomposite có tính chất tốt.

Lời cảm ơn. Các tác giả chân thành cảm ơn Bộ Công Thương đã tài trợ kinh phí cho đề tài "Nghiên cứu chế tạo vật liệu trên cơ sở nhựa polyetylen và các phụ gia nano để chế tạo composit có độ bền cơ, lý, hóa và nhiệt cao ứng dụng trong công nghiệp", mã số ĐT KHCN 034/25.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hiremath A., Murthy A. A., Thipperudrappa S. K. N., Bharath - Nanoparticles Filled Polymer Nanocomposites: A Technological Review, Cogent Eng., **8** (1) (2021).
2. Tong H. Z., Wen H. R., Yu L. M., Min Z. R., Ming Q. Z. - Performance improvement of nano-silica/polypropylene composites through in-situ cross-linking approach, Compos. Sci. Technol., **68** (14) (2008) 2858-2863.
3. Ayesha K., Ishaq A., Aldaghri O., Khalid H. I., Eisa M. H. - Nanoclay-Reinforced Nanocomposite Nanofibers-Fundamentals and State-of-the-Art Developments, Minerals **13** (6) (2023) 817.
4. Mostafa Y., Wenjiao L., Simon B. G., François R., Pascal H. - Carbon nanotube-reinforced carbon fibre-epoxy composites manufactured by resin film infusion. Compos. Sci. Technol. **166** (2018) 169-175.
5. Kaushal K., Ghosh P.K., Arun K. - Improving mechanical and thermal properties of TiO2-epoxy nanocomposite, Compos. B: Eng. **97** (2016) 353-360.

6. Sadik, W.A.A., El Demerdash, A.G.M., Abbas, R., Bedir, A. - Effect of Nanosilica and Nanoclay on the Mechanical, Physical, and Morphological Properties of Recycled Linear Low Density Polyethylene/Rice Husk Composites, J. Polym. Environ. **29** (7) (2021) 1600-1615.
7. Bing Q., Yong L., Ting J. W., Yanping J. - Surface modification to produce hydrophobic nano-silica particles using sodium dodecyl sulfate as a modifier, Appl. Surf. Sci. **364** (2016) 103-109.
8. Lin O.H., Akil H.M., Mohd Ishak Z.A. - Surface-activated nanosilica treated with silane coupling agents/polypropylene composites: Mechanical, morphological, and thermal studies, Polym. Compos. **32** (10) (2011) 1568-1583.
9. Fatima A. D. H., Glenson R. P., Jason P., Magdaleno R. Vasquez Jr. - Mechanical properties of epoxy composites with plasma-modified rice-husk-derived nanosilica, Jpn. J. Appl. Phys. **57** (2017).
10. Rahman I.A., Jafarzadeh M., Sipaut C.S. - Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using γ-aminopropyltriethoxysilane (APTES), Ceram. Int. **35** (5) (2009) 1883-1888.
11. Stojanović D., Uskoković P.S., Balać I., Radojević V., Aleksić R. - Effect of Silane Coupling Agents on Mechanical Properties of Nano-SiO_2 Filled High-Density Polyethylene Composites, Mater. Sci. Forum **555** (2007) 479-484.
12. Reza G., Masoud J. - Preparation of Superhydrophobic/Superoleophilic nitrile rubber (NBR) nanocomposites contained silanized nano silica for efficient oil/water separation, Sep. Purif. Technol. **291** (2022) 120854.
13. Soroori P., Baghshahi S., Kazemi A., Riahi Noori N., Payrazm S., Aliabadizadeh A. - Room temperature cured hydrophobic nano-silica coatings for outdoor insulators installed on power lines without shutting down the current, Iran. J. Mater. Sci. Eng. **19** (3) (2022) 1–12.
14. Zhang, L., Zhao, H., Zhu, L. - Investigation on improving mechanical property of silicone rubber by employing functionalized nanosilica, J. Chem. Res. (2024) 1–5.
15. Cao V. H., Dang N. T., Nguyen T. D. C., Tran T. T. P., Nguyen T. L., Tran T. T. H., Dao N. N., Pham T.-D., Mai H. T. T., Nguyen T. T. T. et al.- Large-scale synthesis of nanosilica from silica sand for plant stimulant applications, ACS Omega **7** (48) (2022) 43214–43226.
16. Stojanović, D., Uskoković, P. S., Balać, I., Radojević, V., Aleksić, R. - Effect of silane coupling agents on mechanical properties of nano-SiO_2 filled high-density polyethylene composites, Materials Science Forum **555** (2007) 479–484.
17. Omid Z., Hamid K., Bronwyn L. F., Minoo N. - Enhanced thermal stability and lifetime of epoxynanocomposites using covalent ly funct io nalizedclay: experiment al and modelling, New. J. Chem. **39** (3) (2015).
18. Xie, Y., Wang, J., Wang, K., Li, Y., Xu, W., & Deng, Y. - Effect of nano-silica with different surface modification on properties of natural rubber composites, Polym. J. **12** (4) (2020) 919.
19. Yanjun X., Callum A.S. H., Zefang X., Holger M., Carsten M. - Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, Compos. - A: Appl. Sci. Manuf. **41** (7) (2010) 806-819.
20. Hongyu W., Jun X., Wanlin Z., Laishui Z., Ghulam H., Qin L., Kostya (Ken) O. - Adhesion and cohesion of epoxy-based industrial composite coatings, Compos. B: Eng. **193** (2020) 108035.
21. Oluyemi O. D., Isiaka O. O., Benjamin O. A., Rotimi S., Stephen C. A. - Influence of Submicron Agro Waste Silica Particles and Vinyl Acetate on Mechanical Properties of High Density Polyethylene Matrix Composites, WIJE **38** (1) (2015) 96-107.
22. Ricardo F. B., Carlos M. L., Daniela B., Luiz A. F. C. - Influence of mixing methods on the properties of high density polyethylene nanocomposites with different carbon nanoparticles, Matéria (Rio J.) **22** (4) 2017.

Research on the effect of modified silane content on the properties of nanosilica particles and the reinforcement efficiency of nanosilica on hdpe

Abstract. The article studies the effect of the content of the modified silane agent on the properties of nanosilica additives and the enhancement efficiency of nanosilica for high-density polyethylene (HDPE). Nano silica additives (particle size 10-20 nm) are surface modified with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) to increase the interaction of silica with HDPE resin. The nanosilica samples before and after modification were evaluated structurally by infrared spectroscopy (FTIR) and surface morphology (SEM). The HDPE/silane-treated nanosilica samples were evaluated for their rheological properties, mechanical properties, thermal properties, and fracture surface morphology. The results showed that the HDPE sample reinforced with nanosilica additives modified with 4% silane increased tensile strength by 15%, flexural strength by 12.6%, and elongation at break by 3.4% compared to virgin HDPE plastic. Increased thermal stability and evenly dispersed additive particles in the base resin.

Keywords: Silanization, reinforcing additives, nanosilica, HDPE.

DOI: 10.15625/vap.2025.0158

Nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ các lớp thành phần của bao bì đa lớp kín khí PE/EVA/PA đến hiệu quả bảo quản thịt lợn tươi

Đào Thị Phương Hồng[1,*], Nguyễn Thu Hương[1], Nguyễn Thị Liên Phương[1], Lưu Thị Xuyến[1], Ngọ Thị Hằng[1], Nguyễn Thị Hoài Phương[1], Nguyễn Thị Kim[1], Nguyễn Văn Khôi[2], Nguyễn Quang Huy[2], Phạm Thu Trang[2]

[1]Công ty TNHH Công nghệ và Dịch vụ Thương mại Lạc Trung, 350 Lạc Trung, Vĩnh Tuy, Hà Nội, Việt Nam

[2]Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 đường Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

[*]Email: *phuonghong.cv@gmail.com*

1. MỞ ĐẦU

Thịt lợn là nguồn thực phẩm giàu dinh dưỡng, cung cấp protein chất lượng cao cùng nhiều vitamin và khoáng chất thiết yếu, đặc biệt là thịt lợn nạc có lượng protein tới 19-25 g/100 g thịt. Với nguồn đạm dồi dào, axit amin thiết yếu và các vitamin quan trọng, thịt heo không chỉ giúp nuôi dưỡng cơ thể mà còn hỗ trợ duy trì sức khỏe cơ bắp, đặc biệt ở người cao tuổi hoặc người có nhu cầu phục hồi thể lực. Tuy nhiên, vì chứa nhiều dinh dưỡng nên thịt tươi là một sản phẩm dễ hỏng, dinh dưỡng nhiều tạo ra một môi trường rất thuận lợi cho các vi sinh vật gây hư hỏng và các tác nhân gây bệnh trong thực phẩm phát triển [1]. Thịt tươi sống tiếp xúc với oxi cũng dễ bị oxi hóa protein dẫn đến thay đổi cấu trúc protein, do đó làm thịt hỏng nhanh hơn. Bên cạnh đó, vi khuẩn dễ gây hư hỏng thịt khi tiếp xúc với nồng độ oxi cao. Trong khí đó, nhu cầu về thịt lợn tươi ngày càng tăng lên. Do đó, việc nghiên cứu các công nghệ bảo quản phù hợp để duy trì sự an toàn và chất lượng của thịt là rất điều cần thiết.

Hiện nay, cũng có nhiều phương pháp bảo quản thịt như đông lạnh, ủ muối, xử lí hoá chất, đóng gói bao bì chân không hoặc bao bì khí quyển biến đổi (MAP). Trong đó, bao bì đa lớp hiện được coi là một trong những giải pháp công nghệ tốt nhất để bảo quản và vận chuyển thực phẩm [2]. Bao bì bao bì đa lớp cản oxi hút chân không có thể duy trì nồng độ oxy rất thấp ức chế sự phát triển của vi khuẩn hiếu khí trong thời gian bảo quản, từ đó cho chất lượng thịt ổn định [3]. Bao bì ba lớp kín khí PE/EVA/PA được sử dụng gồm 3 lớp có thành phần chính lần lượt lớp 1 là polyetylen (PE), lớp 2 (lớp giữa) là polyme blend etylvinyl acetat/poly amit (EVA/PA) và lớp 3 là PA. Bao bì PA (poly amit) cũng được ứng dụng nhiều trong bảo quản thược phẩm do có cơ tính cao và độ cản oxy rất tốt, tuy nhiên khó gia công, chi phí cao và cản hơi nước rất kém. Bao bì PE cũng rất thông dụng trong việc đóng gói và bảo quản thực phẩm do có nhiều tính chất đặc biệt như độ dẻo dai tốt, cản hơi nước tốt và trơ đối với hóa chất, hệ số ma sát thấp, dễ gia công nhưng có độ cản oxy rất thấp. EVA mềm dẻo, có khả năng kết dính và chống chịu va đập tốt, độ trong cao, có khả năng phối trộn với nhiều phụ gia. Bên cạnh đó, PE, EVA và PA đều là những loại nhựa không độc và có khả năng tái chế nên giảm thiểu được nguy cơ ô nhiễm môi trường do chất thải nhựa sau quá trình sử dụng nên có tiềm năng ứng dụng cao. Vì thế, việc kết hợp 3 thành phần này vào một bao bì đa lớp giúp tận dụng tối đa các ưu điểm của chúng và hạn chế được các nhược điểm của chúng và có tiềm năng ứng dụng cao. Các lớp của bao bì đa lớp là các polyme khác nhau nên khi thay đổi tỉ lệ các lớp thành phần trong bao bì sẽ dẫn đến thay đổi tính chất của bao bì, từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả bảo quản thực phẩm của bao bì.

Có một số nhà nghiên cứu đã công bố các công trình nghiên cứu của mình về hiệu quả bảo quản thịt của màng bao bì đa lớp. Eva Hernández - García cùng các cộng sự đã nghiên cứu màng bao bì hai lớp tinh bột - polyeste với axit phenolic dùng để bảo quản thịt lợn [4]. Eva Hernández - García và cộng sự đã có đánh giá chất lượng thịt lợn phi lê được bảo quản bởi màng bao bì polylactic nhiều lớp [5]. Theo đó, thịt được bảo quản trong bao bì đa lớp PLA có các biến đổi màu sắc nhẹ cũng như một số hiện tượng mất nước và oxy hóa.

Tuy nhiên, những thay đổi về pH là rất nhỏ và tương tự như những thay đổi được quan sát thấy trong các mẫu thực phẩm được đóng gói bằng màng bao bì đa lớp cản khí cao thương mại. Như vậy, chưa có nghiên cứu cụ thể nào về ảnh hưởng của tỉ lệ các lớp thành phần của bao bì ba lớp PE/EVA/PA đến hiệu quả bảo quản thịt.

Vì vậy, mục đích của nghiên cứu này đánh giá ảnh hưởng của tỉ lệ các lớp thành phần bao bì ba lớp kín khí PE/EVA/PA đến chất lượng thịt lợn tươi trong quá trình bảo quản kết hợp hút chân không và bảo quản lạnh ở 4 ^{o}C. Chất lượng thịt được đánh giá thông qua các chỉ tiêu như độ pH, hàm lượng protein, độ rỉ dịch, tổng các vi sinh vật hiếu khí.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

- Lợn đủ tuổi (8 tháng tuổi) sau khi mổ lấy phần thịt nạc thăn được xếp vào thùng xốp có bảo ôn bằng đá rồi vận chuyển ngay về phòng thí nghiệm. Thịt lợn được cung cấp bởi Công ty Lan Vinh tại xã Phù Đổng, thành phố Hà Nội)

- Khay xốp đựng thịt có kích thước 20 cm × 14 cm × 1,5 cm.

- Bao bì ba lớp PE/EVA/PA có độ dày 80 µm với tỉ lệ 3 lớp thành phần khác nhau được cung cấp bởi Công ty TNHH Dịch vụ và Thương mại Lạc Trung có tính chất như trong Bảng 1. Bao bì được hàn nhiệt thành túi có kích thước 30 cm × 20 cm.

Bảng 1. Đặc trưng tính chất của bao bì ba lớp PE/EVA/PA với tỉ lệ thành phần các lớp khác nhau.

STT	Kí hiệu mẫu	Tỉ lệ lớp 1/lớp 2 (lớp giữa)/lớp 3*	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)	Độ thẩm thấu khí O_2 (mL/m^2.ngày)
1	Bao bì PE/EVA/PA - 1	20/60/20	21,23	303,36	6,69
2	Bao bì PE/EVA/PA - 2	30/40/30	25,63	400,54	2,94
3	Bao bì PE/EVA/PA - 3	40/20/40	27,12	350,36	4,25

** Lớp 1(hỗn hợp LLDPE/LDPE(80/20), 1% phụ gia quá trình PPA 3MB 910, 4% phụ gia trợ tương hợp PE-g-MAH). Lớp 2(blend EVA/PA(20/80) và 1% phụ gia quá trình PPA 3MB 910 hàm lượng). Lớp 3 (96,9% PA, 0,1% phụ gia quá trình PPA 3MB 910,4% phụ gia trợ tương hợp PE-g-MAH).*

- Hoá chất khác: Natri hydroxit khan (độ tinh khiết ≥ 98%, Merck), dung dịch etanol (độ tinh khiết 95%, Merck), đồng (II) sulfat ngậm năm phân tử nước (độ tinh khiết ≥ 98%, Merck), kali sulfat khan (độ tinh khiết ≥ 99%, Merck), axit sulfuric (độ tinh khiết 95-98%, Merck), axit boric (độ tinh khiết ≥ 99,5%, Merck), axit lactic dạng lỏng (độ tinh khiết ≥ 85%, Merck), natri photphat (độ tinh khiết ≥ 96%, Merck).

2.2. Phương pháp

Thịt được cắt thành miếng 300 g, sau đó được treo lên giàn, dùng máy phun sương phun đều hỗn hợp dung dịch bảo quản axit lactic 2% và natri photphat 10% lên bề mặt thịt với liều lượng 3 mL/300 g thịt cho mỗi mẫu, thời gian phun là 30 giây, công suất phun là 4 kg/cm^2. Sau khi để ráo khoảng 5-10 phút rồi cho vào khay thấm khô rồi cho vào khay, tiến hành đóng gói với 3 loại bao bì ba lớp PE/EVA/PA (được kí hiệu lần lượt là T1, T2 và T3) bằng máy đóng gói hút chân không LIAN và bảo quản lạnh ở 4 ^{o}C. Mẫu đối chứng (kí hiệu là ĐC) được tiến hành tương tự nhưng không sử dụng bao bì đóng gói để bảo quản.

Định kì 3 ngày, thịt được lấy ra và phân tích các chỉ tiêu lý hoá (pH, hàm lượng protein, độ rỉ dịch, màu sắc) và tổng số vi sinh vật hiếu khí. Các phép đo được thực hiện 5 lần và lấy giá trị trung bình.

2.3. Phương pháp phân tích

+ *Độ pH:* Độ pH của mẫu thịt được xác định theo TCVN 4835:2002, đo trực tiếp bằng máy đo pH HI 99163 (Mỹ).

+ *Màu sắc:* Màu sắc của thịt được đo bằng máy đo màu cầm tay CR-400 (Nhật Bản). Các giá trị L*, a*, b* tương ứng đặc trưng cho độ sáng, độ đỏ và độ vàng của thịt.

+ *Hàm lượng protein:* Hàm lượng protein được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 8134:2009 là phương pháp chuẩn để xác định hàm lượng nitơ trong thịt và sản phẩm thịt, từ đó xác định hàm lượng protein có trong đó.

Lấy 2 g mẫu thịt đã xay và 25 mL axit sulfuric cho vào bình Kjeldahl 15 g kali sulfat khan và 0,5 g đồng sulfat và đun trong 2 giờ (hỗn hợp 1).

Cho 50 mL dung dịch axit boric vào bình nón dung tích 500 mL, thêm 4 giọt dung dịch chỉ thị, trộn đều và đặt bình dưới bình ngưng của thiết bị chưng cất. Pha loãng hỗn hợp 1 bằng 300 mL nước, thêm 100 mL dung dịch natri hydroxit, chưng cất đến khi thu được 250 mL dịch cất. Chuẩn độ lượng chứa trong bình nón bằng dung dịch axit clohydric.

Hàm lượng nitơ (N) của mẫu, biểu thị theo phần trăm khối lượng, tính bằng công thức:

$$N(\%) = 0{,}0014 \times (V_1 - V_0)\text{x}\frac{100}{\text{m}} \quad (1)$$

trong đó: V_o: Thể tích của dung dịch axit clohydric 0,1N cho mẫu trắng (mL); V_1: Thể tích của dung dịch axit clohydric 0,1N cho mẫu thử (mL); m: Khối lượng của phần mẫu thử (g).

Từ hàm lượng nitơ (N) ta có thể tính được hàm lượng protein của mẫu theo công thức:

$$W_p = N \times 6{,}38 \quad (2)$$

trong đó: W_p: Hàm lượng protein thô (%); 6,38: Hệ số để chuyển đổi hàm lượng nitơ thành hàm lượng protein.

+ *Độ rỉ dịch:* Xác định độ rỉ dịch bằng lực hút mao dẫn của giấy lọc được bằng tính tỉ lệ dịch thoát ra như sau:

$$\text{Tỉ lệ dịch thoát ra (\%)} = 100 \times (P_2 - P_0)/(P_1 - P_0) \quad (3)$$

trong đó: P_0: Khối lượng giấy lọc lúc đầu; P_1: Khối lượng của giấy lọc và mẫu thịt; P_2: Khối lượng giấy lọc sau khi bao gói mẫu thịt được để ở 10 °C trong 24h.

+ *Tổng vi sinh vật hiếu khí* (đơn vị log[CFU/g]): Chỉ tiêu vi sinh vật hiếu khí tổng số được xác định theo TCVN 7928:2008. Cho 50 g mẫu thịt vào 450 mL dung dịch đệm phosphat, trộn 2 phút ở tốc độ từ 10.000 vòng/phút đến 12.000 vòng/phút. Chuẩn bị các dung dịch pha loãng tiếp theo bằng cách trộn 10 mL dung dịch mẫu thử vào 90 mL dung dịch pha loãng sao cho trên một đĩa, tổng số khuẩn lạc thu được từ 30 đến 300. Ủ các đĩa này trong 48 giờ ± 2 giờ ở 35±1 ºC.

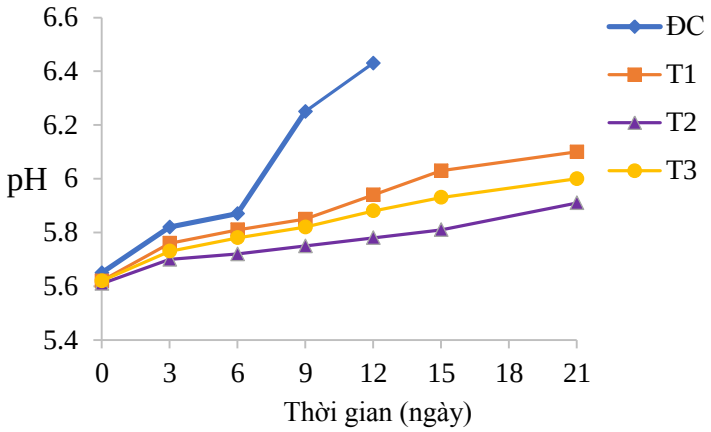
Rót 12-15 mL dịch lỏng gel pectin vào đĩa Redigel vô trùng, đậy nắp và xoay đĩa để gel pectin phủ khắp đáy. Cho 1 mL dịch cấy vào dịch lỏng gel pectin trong đĩa Redigel vô trùng, lắc đĩa ngay để trộn đều phần mẫu thử với gel pectin. Để yên các đĩa đã cấy trên mặt phẳng cho đến khi đông đặc (khoảng 30 - 40 phút) sau đó ủ 48 giờ ± 2 giờ ở 35±1 ºC. Đếm các đĩa có số khuẩn lạc thích hợp (từ 30 khuẩn lạc đến 300 khuẩn lạc). Nếu các đĩa không chứa số khuẩn lạc thích hợp đó thì ghi lại độ pha loãng và số khuẩn lạc đếm được.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Độ pH

Kết quả phân tích độ pH của các mẫu thịt theo thời gian bảo quản được trình bày trong Hình 1.

Độ pH của thịt lợn tươi thường dao động từ 5,10-6,36 và người tiêu dùng thường ưa chuộng độ pH từ 5,7-6,1 [6]. Độ pH của tất cả các mẫu thịt đều tăng theo thời gian bảo quản. Sự tăng độ pH là do phản ứng phân giải protein một phần hình thành các đơn vị bazơ và nitơ trong quá trình bảo quản và hoạt động của vi sinh vật có sẵn trong thịt sau khi mổ [4].



Hình 1. Sự thay đổi pH của thịt lợn theo thời gian bảo quản khi được bảo quản bằng bao bì ba lớp kín khí PE/EVA/PA có tỉ lệ các lớp thành phần khác nhau.

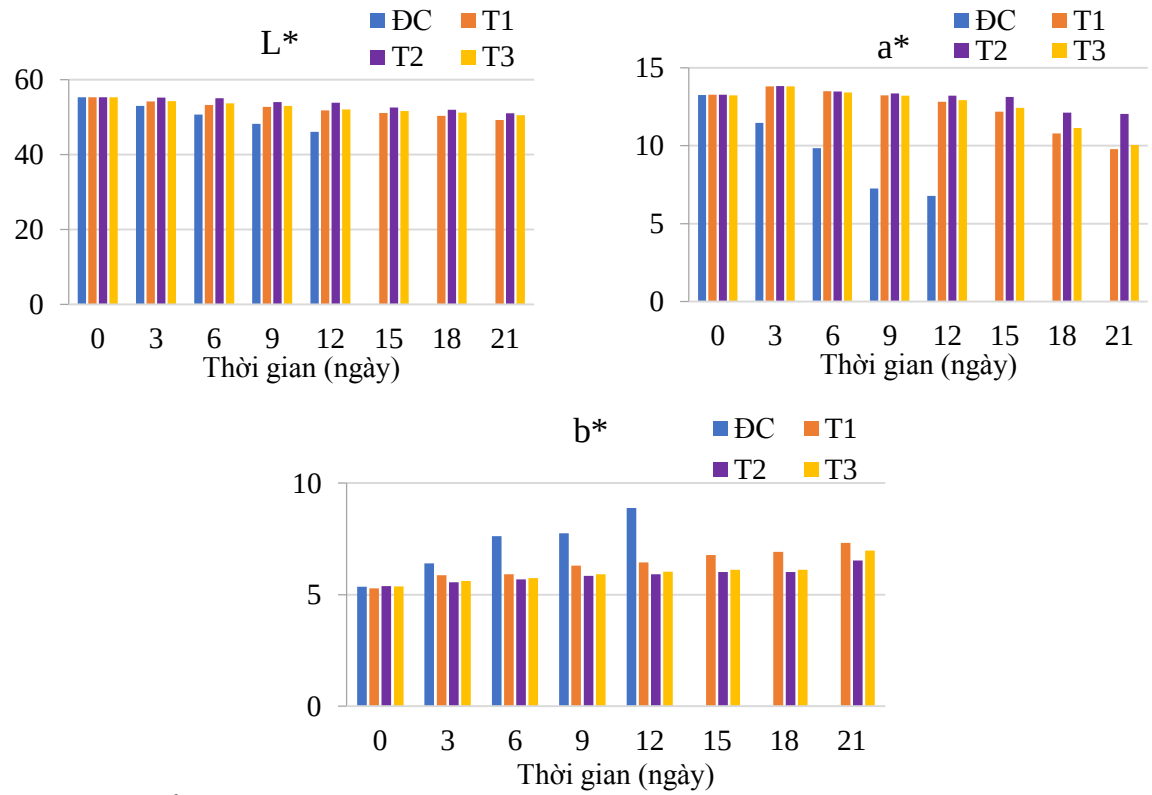
pH của mẫu ĐC tăng rất nhanh trong khi pH các mẫu thịt được bảo quản bằng bao bì ba lớp PE/EVA/PA tăng chậm. Sau 9 ngày bảo quản, pH của mẫu đối chứng là 6,25 đã vượt ngưỡng cho phép theo VSATTP (5,5 < pH < 6,2). Trong khi đó, sau 21 ngày bảo quản, pH của các mẫu thịt được bảo quản bằng bao bì ba lớp kín khí PE/EVA/PA T1, T2, T3 lần lượt là 6,10; 5,9; 6,00 đều trong ngưỡng cho phép. Điều này có thể liên quan đến khả năng thẩm thấu khí oxy khác nhau của các bao bì ba lớp PE/EVA/PA có tỉ lệ 3 lớp bao bì thay đổi. Daniloski và cộng sự [6] cũng có nghiên cứu tương tự và chỉ ra rằng pH của mẫu thịt lợn được bảo quản bởi bao bì có độ cản khí oxy cao có xu hướng tăng chậm hơn so với mẫu thịt được bảo quản bởi bao bì có độ cản khí oxy thấp.

3.2. Sự thay đổi màu sắc thịt

Màu sắc là một trong những thuộc tính chính được người tiêu dùng đánh giá khi mua hàng, có thể bị ảnh hưởng bởi các biến số cố hữu khác, chẳng hạn như độ pH, quá trình oxy hóa hoặc nhiễm khuẩn. Kết quả đo màu sắc các mẫu thịt được thể hiện trong Hình 2.

Màu sắc tự nhiên của mẫu thịt lợn bị ảnh hưởng đáng kể theo thời gian bảo quản và loại màng. Với mẫu ĐC, chỉ sau 3 ngày bảo quản, độ sáng L* giảm đáng kể từ 55,32 xuống 53,02 tương ứng với màu đỏ hồng đặc trưng đã chuyển dần màu sẫm hơn, cuối cùng, mẫu đã hỏng hoàn toàn sau 12 ngày, thịt có màu nâu và mùi hôi khó chịu. Thịt chuyển sang màu nâu là do cấu trúc myoglobin chuyển thành metmyoglobin [7]. Mẫu thịt được bảo quản bằng bao bì PE/EVA/PA có giá trị L* giảm nhẹ và chưa hỏng sau 21 ngày, độ sáng của thịt gần như vẫn được duy trì. Giá trị a* ban đầu của các mẫu thịt là 13,25±0,03 phù hợp với giá trị a* của thịt lợn tươi khoảng 12,93-13,52 [8]. Giá trị a* của các mẫu thịt cũng giảm dần theo thời gian bảo quản nên màu đỏ thịt giảm dần theo thời gian. Độ vàng b* cho thấy xu hướng tăng lên ở tất cả các mẫu được cho là liên quan đến sự gia tăng lượng tương đối của dạng oxy hóa của myoglobin (MbO_2 và MetMb) so với dạng khử của nó [4].

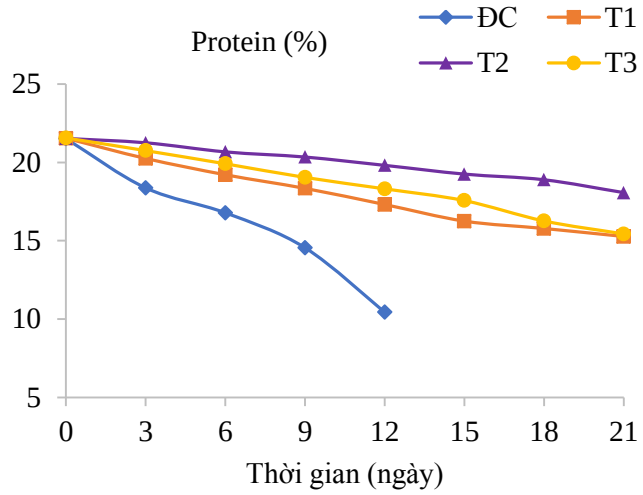
Sau 21 ngày bảo quản, các mẫu thịt T2 có các giá trị L*, a* đều cao hơn đáng kể so với mẫu ĐC, T1 và T3, còn giá trị b* thì ngược lại. Sự chênh lệch giữa các giá trị này theo thời gian từ 0-21 ngày cũng không đáng kể cho thấy sự biến đổi màu sắc của thịt được bảo quản bằng bao bì PE/EVA/PA-2 là rất ít. Điều này có thể khả năng cản khí oxy của bao bì PE/EVA/PA-2 thấp nhất giúp cho bề mặt thịt hạn chế nhất tiếp xúc với oxy nên hạn chế được sự oxy hoá bề mặt thịt. Daniloski và cộng sự [6] cũng chỉ ra rằng bao bì có độ cản khí oxy cao (BOPPAcPDVC) có hiệu quả giữ màu sắc của thịt hơn so với bao bì có độ cản khí oxy thấp (BOPPcoex). Sau 14 ngày và 21 ngày bảo quản thịt lợn tươi, mẫu được bảo quản bằng bao bì BOPPAcPDVC vẫn đảm bảo yêu cầu về màu sắc của thịt lợn trong khi mẫu trong bao bì BOPPcoex thì không đạt. Eva Hernández-Garc và cộng sự cũng chỉ ra rằng khả năng bảo quản màu thịt lợn tốt hơn ở các mẫu được đóng gói trong bao bì nhựa có giá trị thẩm thấu oxy thấp hơn [4].



Hình 2. Sự thay đổi L*(độ sáng), a*(độ đỏ) và b*(độ vàng) của thịt lợn theo thời gian bảo quản khi được bảo quản bằng bao bì ba lớp kín khí PE/EVA/PA có tỉ lệ các lớp thành phần khác nhau.

3.3. Hàm lượng protein

Hàm lượng protein cũng là một yếu tố quan trọng để đánh giá sự hư hỏng của thịt. Hàm lượng protein của các mẫu thịt theo thời gian bảo quản được thể hiện trong Hình 3.



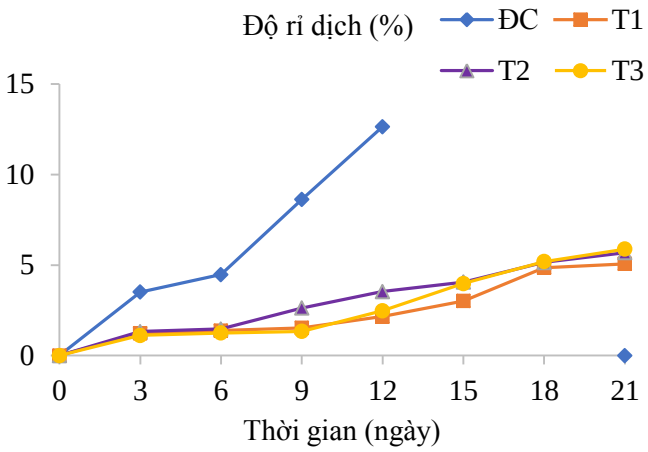
Hình 3. Sự thay đổi hàm lượng protein của thịt lợn theo thời gian bảo quản khi được bảo quản bằng bao bì ba lớp kín khí PE/EVA/PA có tỉ lệ các lớp thành phần khác nhau.

Kết quả cho thấy, hàm lượng protein giảm dần theo thời gian ở tất cả các mẫu thịt. Điều này là do sự phân hủy một phần protein do vi sinh vật có sẵn trong thịt sau khi mổ [4]. Ở mẫu ĐC, hàm lượng protein giảm rất nhanh sau 3 ngày. Hàm lượng protein ban đầu của các mẫu thịt là 21,54±0,02%. Giá trị này giảm còn 10,43% ở mẫu ĐC sau 12 ngày. Hàm lượng protein ở các mẫu T1, T2, T3 sau 21 ngày vẫn còn khá cao lần lượt là 15,27%, 18,07% và 15,43%. Wang và cộng sự cũng chỉ ra rằng bao bì có độ thấm oxy thấp hơn

cũng hạn chế được sự biến đổi của protein do oxy hóa và vi sinh vật [9]. Bao bì có độ thấm oxy thấp giúp giảm quá trình oxy hóa thịt cũng được chứng minh bởi Eva Hern´ andez-García và cộng sự [4].

3.4. Độ rỉ dịch

Độ rỉ dịch của các mẫu thịt theo thời gian bảo quản được trình bày trong Hình 4.



Hình 4. Sự thay đổi độ rỉ dịch của của thịt lợn theo thời gian bảo quản khi được bảo quản bằng bao bì ba lớp kín khí PE/EVA/PA có tỉ lệ các lớp khác nhau.

Tương tự như độ pH, độ rỉ dịch của mẫu ĐC cũng tăng theo thời gian bảo quản. Hiện tượng này có thể được giải thích bằng sự phân hủy của protein sợi cơ và protein bộ khung tế bào, dẫn đến mất nước tự do [10]. Trong khi đó, độ rỉ dịch của các mẫu T1, T2 và T3 giảm không đáng kể theo thời gian bảo quản. Sau 12 ngày bảo quản, độ rỉ rịch của mẫu đối chứng đã tăng đến 12,65% và mẫu đã hỏng còn các mẫu T1, T2 và T3 sau 21 ngày vẫn chưa hỏng và có độ rỉ dịch tương ứng là 5,07%, 5,89% và 5,88%. Độ rỉ dịch của các mẫu T1, T2 và T3 không khác nhau đáng kể. Kết quả tương tự cũng được chỉ ra bởi Yang và các cộng sự, độ rỉ dịch của các mẫu thịt bò Yak khi được bảo quản bằng 3 loại bao bìcó mức độ thấm khí oxy khác nhau (thấp, trung bình và cao) thì đều tăng theo thời gian bảo quản và không có sự khác biệt đáng kể nào ở ngày thứ 40 [11].

3.5. Tổng số vi sinh vật hiếu khí

Bảng 2 thể hiện sự thay đổi tổng số vi sinh vật hiếu khí trong các mẫu thịt theo thời gian bảo quản.

Bảng 2. Sự thay đổi tổng số vi sinh vật hiếu khí của của thịt lợn theo thời gian bảo quản khi được bảo quản bằng bao bì ba lớp kín khí PE/EVA/PA có tỉ lệ các lớp thành phần khác nhau.

Kí hiệu mẫu	**Thời gian bảo quản (ngày)**						
	0	**3**	**6**	**9**	**12**	**15**	**21**
Đối chứng (ĐC)	3,05±0,03	4,12 ±0,03	5,55 ±0,02	6,02 ±0,02	7,15 ±0,03	-	-
T1	3,04±0,03	3,51±0,01	3,75±0,02	3,92±0,03	4,32±0,03	4,53±0,01	4,90±0,02
T2	3,04±0,03	3,18±0,01	3,23±0,03	3,38±0,02	4,01±0,02	4,17±0,03	4,35±0,02
T3	3,03±0,03	3,35±0,03	3,38±0,02	3,48±0,01	4,22±0,01	4,65±0,03	4,76±0,02

Tổng số vi sinh vật hiếu khí tăng lên trong quá trình bảo quản ở tất cả các mẫu thịt. Mẫu đối chứng có tổng số vi sinh vật hiếu khí cao hơn đáng kể so với các mẫu bảo quản bằng bao bì ba lớp PE/EVA/PA (T1, T2, T3) ở cùng mốc thời gian bảo quản và đã vượt ngưỡng cho phép (5 log[CFU/g] theo QCVN 8-

3:2012/BYT) sau 6 ngày bảo quản. Trong khi đó, tổng số vi sinh vật hiếu khí của các mẫu T1, T2, T3 đến 21 ngày vẫn trong giới hạn này. Cùng mốc thời gian bảo quản, mẫu T2 luôn có tổng số vi sinh vật hiếu khí thấp nhất so với T3 và T1. Điều này có thể do bao bì PE/EVA/PA có độ cản khí oxy tốt nhất khi tỉ lệ lớp 1/2/3 là 30/40/30. Khả năng cản khí oxy của bao bì càng tốt càng giúp hạn chế lượng khí oxy cần thiết cho sự phát triển của vi khuẩn. Kết quả này cũng được chỉ ra bởi Eva Hern´ andez - García và các cộng sự khi thử nghiệm với bao bì kép tinh bột - poly este có độ thấm oxy thấp [4]. Daniloski và cộng sự [7] cũng có kết quả tương tự khi sử dụng bao bì BOPPAcPVDC có độ cản oxy cao. Thịt lợn bảo quản bằng bao bì BOPPAcPVDC có tổng số vi khuẩn ưa nhiệt hiếu khí (AMB) thấp hơn so với BOPPcoex (có độ cản khí oxy thấp) tại cùng mốc thời gian trong giai đoạn thử nghiệm (ngày 7,14 và 17).

4. KẾT LUẬN

Việc thay đổi tỉ lệ thành phần của bao bì đa lớp PE/EVA/PA đã ảnh hưởng đến hiệu quả bảo quản thịt của bao bì ba lớp kín khí PE/EVA/PA. Ở 3 tỉ lệ thành phần bao bì PE/EVA/PA-1 (20/60/20), PE/EVA/PA-2 (30/40/30) và PE/EVA/PA-3 (40/20/40) đều duy trì được chất lượng thịt sau 21 ngày bảo quản, trong đó, bao bì PE/EVA/PA-2 (30/40/30) cho hiệu quả bảo quản thịt tốt nhất. Điều này liên quan đến khả năng cản khí oxy của các bao bì. Các giá trị pH, hàm lượng protein và tổng số vi sinh vật hiếu khí đều vẫn trong giới hạn cho phép theo TCVN 7046:2009 và QCVN 8-3:2012/BYT. Màu sắc thịt mẫu T1, T2, T3 cũng không thay đổi nhiều sau 21 ngày. Độ rỉ dịch cũng không bị ảnh hưởng nhiều bởi tỉ lệ thành phần các lớp của bao bì. Mẫu đối chứng không sử dụng bao bì bảo quản đã bắt đầu hỏng sau 6 ngày vì có pH và tổng số vi sinh vật hiếu khí vượt ngưỡng cho phép và đến ngày 12 thì hỏng hoàn toàn. Bao bì ba lớp kín khí PE/EVA/PA bảo quản thịt lợn tươi kéo dài thêm được 15 ngày so với mẫu ĐC. Bao bì ba lớp kín khí PE/EVA/PA có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong lĩnh vực bảo quản thịt tươi.

Lời cảm ơn. Các tác giả xin chân thành cảm ơn Sở Khoa học và Công nghệ thành phố Hà Nội đã tài trợ nghiên cứu này thông qua Dự án mã số CT03/P.01-2023-3.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yang, W., Xie, Y., Jin, J., Liu, H. and Zhang, H. (2019). Development and Application of an Active Plastic Multilayer Film by Coating a Plantaricin BM-1 for Chilled Meat Preservation. J. Food Sci, 84: 1864-1870. https://doi.org/10.1111/1750-3841.14608.
2. Felipe D. Barbosa, Lucas H. Staffa, Lidiane C. Costa (2025). Recycling of PE/PA/EVOH Multilayer Flexible Packaging Films via Reactive Compatibilization. J. Appl. Polym. Sci, Vol. 142, Issue33 September 5, 2025 e57332.https://doi.org/10.1002/app.57332.
3. W. Katekhong, P. Wongphan, P. Klinmalai, N. Harnkarnsujarit (2022). Thermoplastic starch blown films functionalized by plasticized nitrite blended with PBAT for superior oxygen barrier and active biodegradable meat packaging, Food Chem, 374 (2022), Article 131709, 10.1016/j.foodchem.2021.131709.
4. Eva Hernández-García*, Maria Vargas, Amparo Chiralt (2022). Starch-polyester bilayer films with phenolic acids for pork meat preservation. Food Chem Vol. 385, 15 August 2022, 132650.https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132650.
5. Hernández-García, E.; Vargas, M.; Torres-Giner, S. Quality and Shelf-Life Stability of Pork Meat Fillets Packaged in Multilayer Polylactide Films. Foods 2022, 11, 426. https://doi.org/10.3390/foods11030426
6. Kim, T. W., Kim, C. W., Kwon, S. G., Hwang, J. H., Park, D. H., Kang, D. G., … Kim, I. S. (2016). PH as analytical indicator for managing pork meat quality. Sains Malays, 45(7), 1097-1103.
7. Davor Daniloski, Anka Trajkovska Petkoska, Kata Galić, Mario Ščetar, Mia Kurek, Rozita Vaskoska, Tatjana Kalevska, Daniela Nikolovska Nedelkoska (2019). The effect of barrier properties of polymeric films on the shelf-life of vacuum packaged fresh pork meat. Meat Sci, Volume 158, 2019, 107880, ISSN 0309-1740, https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2019.107880.

8. Ohammed Gagaoua, Surendranath P. Suman, Peter P. Purslow, Bénédicte Lebret (2023). The color of fresh pork: Consumers expectations, underlying farm-to-fork factors, myoglobin chemistry and contribution of proteomics to decipher the biochemical mechanisms, Meat Sci, Volume 206, 2023, 109340, ISSN 0309-1740, https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2023.109340.
9. Wang Z, Liu X, Ojangba T, Zhang L, Yu Q, Han L. (2022). Storage and Packaging Effects on the Protein Oxidative Stability, Functional and Digestion Characteristics of Yak Rumen Smooth Muscle. Foods. 2022 Jul 14; 11(14):2099. doi: 10.3390/foods11142099. PMID: 35885342; PMCID: PMC9319803.
10. Y. Xu, D. Zhang, F. Xie, X. Li, M. Schroyen, L. Chen, C. Hou (2023). Changes in water holding capacity of chilled fresh pork in controlled freezing-point storage assisted by different modes of electrostatic field action. Meat Sci, 204 (2023), Article 109269, 10.1016/j.meatsci.2023.109269.
11. Qingfeng Yang, Xiaofu Zhang, Wenchun Fan, Lei Shao, Li Chen, Wei Yang, Simin Fan, Chaoqiao Zhu, Dequan Zhang, Chengli Hou (2025). Oxygen barrier multilayer films: Effects on the quality and microbial community of yak meat during super-chilled storage, LWT, Vol. 221, 2025, 117605, ISSN 0023-6438, https://doi.org/10.1016/j.lwt.2025.117605.

Study on the effect of the ratios of ingredient layers of PE/EVA/PA gas barrier multilayer-layers packaging on the preservation efficiency of fresh pork

Abstract. In recent years, as the demand for fresh meat has increased, the extension of the shelf life of fresh meat without the use of toxic chemical preservatives has been getting more and more attention. In this paper, the effect of component ratios of different layers of gas barrier three-layer packaging on the quality of fresh pork during storage was studied. The studied gas barrier multi-layer packaging contained 3 different layers of layer 1/layer 2 (middle layer)/layer 3 with ratios of 20/60/20, 30/40/30, and 40/20/40. The physicochemical properties (pH, color, protein content, exudate rate) and total aerobic microorganisms of fresh pork were evaluated during 21 days of storage. The results showed that after 21 days, meat samples packaged with PE/EVA/PA packaging with different ratios of ingredient layers all had an increase in pH over time but still within the allowable limit of pH < 6.25, the brightness L* decreased slightly, and the protein content also decreased from 21.54% to 15-18%. The exudate rate was not affected by the restriction between PE/EVA/PA layers, ranging from 5.07-5.88% after 21 days. The total aerobic microorganisms in the meat samples increased but still within the allowable limit of 5 log(CFU/g). Fresh pork samples preserved with packaging has the ratio of ingredient layers of 30/40/30 maintained the best meat quality. The control sample without packaging started to spoil after 6 days. The shelf life of fresh pork preserved with PE/EVA/PA gas barrier three-layer packaging was longer than 15 days, so the control sample did not use packaging.

Keywords: Gas barrier multilayer films, packaging film, fresh pork.

DOI: 10.15625/vap.2025.0159

Ảnh hưởng của phương pháp xử lý phosphogypsum đến tính chất cơ học của epoxy epikote 828

Đặng Hữu Trung[1,*], Nguyễn Thế Hữu[1], Nguyễn Tuấn Anh[1], Lê Văn Long[2], Đoàn Thị Yến Oanh[3,4]

[1]*Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*

[2]*Viện Vật liệu xây dựng*

[3]*Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

[4]*Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ,Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

[*]Email: *huutrung@haui.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Phosphogypsum (PG) là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất phân bón, ngoài thành phần chính là $CaSO_4.2H_2O$ chúng còn chứa nhiều hợp chất độc hại gây ô nhiễm môi trường và chiếm một không gian lớn trong nhà máy. Một giải pháp biến PG từ vật liệu có hại thành hữu ích được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Các nghiên cứu sử dụng PG vào nhiều mục đích khác nhau như sản xuất thạch cao xây dựng, chất làm đông kết trong sản xuất xi măng hay làm chất gia cường cho vật liệu composite [1-5]. PG có thể được tái chế thành vật liệu xây dựng giá rẻ bằng cách trộn các thành phần khô với vôi tôi, kích hoạt chúng bằng thủy cơ học và hóa học ở nhiệt độ trên 60 °C, hỗn hợp được ép định hình trong khuôn thành vật liệu hữu ích [6].

Một hướng nghiên cứu khác là sử dụng PG làm chất gia cường cho vật liệu composite được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Vật liệu composite trên cơ sở polypropylen (PP) và polyetylen (PE) gia cường bằng PG ở các tỉ lệ 10-70 % khối lượng (KL). Kết quả cho thấy việc tăng hàm lượng PG làm giảm cả độ bền kéo và độ bền va đập trong vật liệu composite PP/PG. Trong khi đó, độ bền kéo của vật liệu composite PE/PG tăng lên, cải thiện 31% ở hàm lượng PG 20% KL. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) cho thấy hàm lượng PG càng cao thì khả năng chịu nhiệt của cả hai loại vật liệu composite (PP/PG và PE/PG) càng tốt [7]. Một nghiên cứu tương tự khi sử dụng PG vào gia cường nhựa PP và nhựa polyethylene tỷ trọng cao (HDPE) kết quả cho thấy khi sử dụng PG ở hàm lượng từ 5-30% KL độ bền kéo giảm ở cả vật liệu composite PP/PG và HDPE/PG khi hàm lượng PG tăng. Độ bền va đập của vật liệu composite HDPE/PG giảm khi hàm lượng PG tăng, trong khi độ bền va đập của vật liệu composite PP/PG tăng, đạt đỉnh ở hàm lượng PG 15% KL [5]. Ảnh hưởng của hàm lượng PG đến độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt và độ bền nhiệt của vật liệu composite trên cơ sở nhựa PE đã được nhóm tác giả Thái Hoàng và cộng sự nghiên cứu [8]. Độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu composite trên cơ sở nhựa PE gia cường bằng PG ở các hàm lượng từ 0-20% KL giảm mạnh so với vật liệu nền PE không gia cường.

Các nghiên cứu trước đây chủ yếu tập trung sử dụng PG làm chất gia cường cho các loại nhựa nhiệt dẻo như PP, PE và HDPE. Trong công trình này, điểm khác biệt và cũng là tính mới là lần đầu tiên PG được sử dụng để gia cường cho nhựa nhiệt rắn, cụ thể là nhựa epoxy, nhằm đánh giá ảnh hưởng của nó đến các tính chất cơ học của vật liệu composite.

2. VẬT LIỆU VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu và hóa chất

- Nhựa epoxy Epikote 828 (Shell Chemicals) có khối lượng riêng ở 25 ^oC là 1,16, hàm lượng nhóm epoxy 22,63%. Epoxy loại này có độ nhớt trung bình (12-14 Pa.s ở 25 ^oC), được sản xuất từ nhựa bisphenol A và epichlorohydrin, có khả năng chống lắng cặn tốt và khả năng kháng cơ học và hóa học cao sau khi đóng rắn.

- Chất đóng rắn Cyanethyl-diethylenetriamine (CEDETA) được tổng hợp từ diethylenetriamine (DETA) và acrylonitrile (AN) [9].
- Phosphogypsum (PG) được cấp bởi nhà máy sản xuất phân bón DAP-Đình Vũ (Hải Phòng), có thành phần chính 75% $CaSO_4.2H_2O$ và một số tạp chất khác như H_2O tự do, H_2SO_4, H_3PO_4, SiO_2, Al_2O_3, HF…
- H_2SO_4 (Merck) có độ tinh khiết 95-97%, khối lượng mol phân tử 98,07 g/mol, khối lượng riêng 1,84 g/cm^3 ở 20 ^oC.
- Khuôn thép tạo mẫu, tủ sấy, bơm hút chân không và máy khuấy cơ học VELP (Ý).

2.2. Phương pháp xử lý phosphogypsum

Phosphogypsum (PG) được lấy trực tiếp trên băng chuyền tại nhà máy sản xuất phân bón DAP-Đình Vũ (Hải Phòng). PG có chứa một số chất độc hại với môi trường như HF, H_2SO_4, H_3PO_4 và các muối khoáng nặng nên trước khi sử dụng cần được xử lý làm sạch. Chúng được nghiền, sàng qua rây với kích thước 0,5 mm và được làm sạch theo 2 phương pháp dưới đây:

Phương pháp 1: Rửa sạch bằng nước và trung hòa với CaO

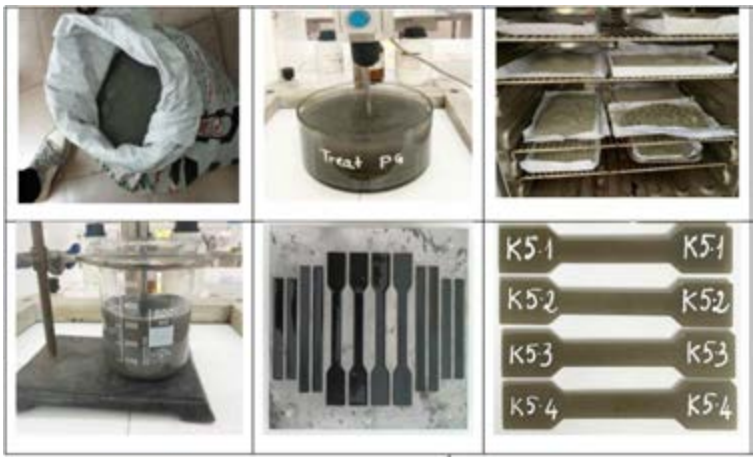
Lấy 500 g PG cho vào bình khuấy và đưa một lượng nước sạch theo tỉ lệ 3/1 (thể tích) rồi được khuấy đều trong thời gian 1 giờ, hỗn hợp để lắng trong 10 phút nhằm loại nước bẩn, tiếp đến PG được rửa bằng nước ba lần theo tỉ lệ nước/PG là 1/1 (thể tích). Cuối cùng PG được trung hòa bằng 0,047 g CaO nhằm loại bỏ H_2SO_4 dư, sản phẩm cuối cùng được tách nước và sấy khô ở 80 ^oC trong thời gian 4 giờ thu được nguyên liệu sạch PG1 [10, 11].

Phương pháp 2: Xử lý bằng axit sunfuric và trung hòa với CaO

Lấy 500 g PG cho vào bình ngâm chiết và khuấy trong axit sunfuric 5% với thời gian 1 giờ theo tỉ lệ dung dịch sunfuric/PG là 3/1 (thể tích), hỗn hợp được lắng trong 10 phút rồi gạn thu phần bã rắn, sau đó PG được rửa bằng nước 3 lần với tỉ lệ nước/PG là 1/1 (thể tích). Cuối cùng PG được trung hòa bằng 0,124 g CaO, sản phẩm cuối cùng được tách nước và sấy khô ở 80 ^oC trong thời gian 4 giờ thu được nguyên liệu sạch PG2 [10, 11].

2.3. Phương pháp chế tạo composite

Mẫu composite trên cơ sở nhựa epoxy và chất đóng rắn theo tỉ lệ nhựa epoxy/CEDETA = 100/26 PKL [12] lần lượt được gia cường bằng PG1 và PG2 ở hàm lượng 5% KL, điều kiện đóng rắn ở nhiệt độ phòng. Cho từ từ đến hết lượng chất gia cường (PG1/PG2) vào nhựa nền đang được khuấy trên máy khuấy với tốc độ 400 vòng/phút cho đến khi hỗn hợp đồng nhất (5 phút) thì dừng lại. Hỗn hợp đồng nhất được đổ vào khuôn kim loại tạo mẫu theo các tiêu chuẩn ASTM, sau 1 tuần mẫu đóng rắn hoàn toàn và đem đi xác định tính chất cơ học. Phương pháp xử lý PG và chế tạo vật liệu composite được mô tả trong Hình 1.



Hình 1. Mô tả phương pháp xử lý PG và chế tạo vật liệu composite

2.4. Tính chất cơ học

Tính chất cơ học của mẫu composite được xác định theo các tiêu chuẩn quy định và thực hiện trên các thiết bị hiện đại. Cụ thể độ bền kéo đứt của mẫu composite được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D638 và độ bền uốn được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D790, tất cả các phép đo được thực hiện trên thiết bị Shimadzu-50kNVD (Nhật Bản). Độ bền va đập của mẫu composite có khía được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D256 trên thiết bị Charpy 402D-Z2 Testresources (Mỹ). Kết quả nhận được cho mỗi phép đo là giá trị trung bình của 4 mẫu thử.

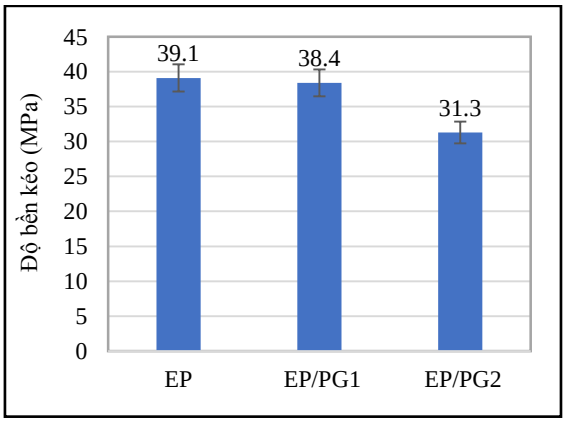
2.5. Hiển vi điện tử quét (SEM)

Bề mặt phá hủy của mẫu composite gia cường bằng PG được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL 6490 (Nhật Bản). Mẫu composite trước khi quan sát bằng ảnh SEM chúng được phủ một lớp mỏng Pt nhằm tránh hiện tượng tích điện trên bề mặt mẫu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Độ bền kéo

Xử lý bề mặt làm tăng khả năng liên kết giữa chất gia cường và nhựa nền, mục đích của nghiên cứu này nhằm đánh giá tính hiệu quả của các phương pháp xử lý PG. Đã khảo sát ảnh hưởng của phương pháp xử lý PG đến độ bền kéo của vật liệu composite trên cơ sở nhựa epoxy gia cường bằng PG1 và PG2 với hàm lượng 5% KL, kết quả nhận được trình bày trên Hình 2. Kết quả trên Hình 2 cho thấy một điểm chung giữa nhựa nhiệt rắn và nhựa nhiệt dẻo là khi sử dụng PG làm chất gia cường cho kết quả độ bền kéo giảm xuống [7, 13], tuy nhiên mức độ giảm không nhiều và chấp nhận được.

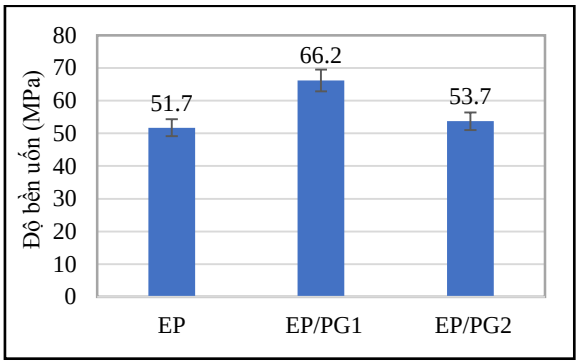


Hình 2. Ảnh hưởng của phương pháp xử lý PG đến độ bền kéo của composite

Khi sử dụng PG1 làm chất gia cường cho nhựa epoxy cho độ bền kéo đạt 38,4 MPa, trong khi sử dụng PG2 lại cho độ bền kéo giảm xuống lớn hơn và chỉ đạt 31,1 MPa. Xảy ra điều này có thể là do trong phương pháp xử lý 2 với sự có mặt của H_2SO_4 đã hòa tách các tạp chất gia cường quan trọng như Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5,… ra khỏi PG [10, 11] nên làm suy giảm khả năng gia cường cho nhựa epoxy. Trong phương pháp xử lý 1 đã cải thiện được độ bền kéo một cách đáng kể là do với sự có mặt của các oxit kim loại trong nền polymer chúng đóng vai trò như các trung tâm triệt tiêu năng lượng và kìm hãm quá trình phát triển vết nứt khi chịu bởi lực phá hủy mẫu. Như vậy việc xử lý PG ở phương pháp 1 đơn giản hơn và cho hiệu quả về độ bền kéo tốt hơn so với phương pháp 2.

3.2. Độ bền uốn

Khảo sát ảnh hưởng của phương pháp xử lý PG đến độ bền uốn của vật liệu composite, kết quả nhận được trình bày trên Hình 3.

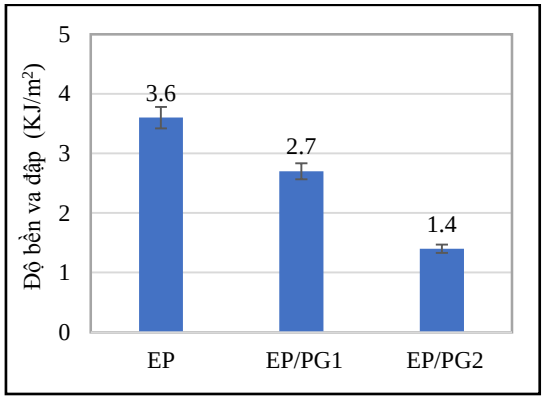


Hình 3. Ảnh hưởng của phương pháp xử lý PG đến độ bền uốn của composite

Kết quả trên Hình 3 cho thấy phương pháp xử lý PG có ảnh hưởng đến độ bền uốn. Tương tự như độ bền kéo, ở phương pháp 1 cho độ bền uốn tốt hơn so với phương pháp 2. Cụ thể ở phương pháp 1 cho kết quả độ bền uốn tăng từ 51,7 lên 66,2 MPa, phương pháp 2 độ bền uốn tăng từ 51,7 lên 53,7 MPa. Như vậy so với nhựa nhiệt dẻo [5, 8] thì nhựa nhiệt rắn epoxy cho độ bền uốn tăng lên khi sử dụng PG làm chất gia cường và so với 2 phương pháp xử lý PG thì ở phương pháp 1 cho kết quả gia cường tốt hơn ở phương pháp 2.

3.3. Độ bền va đập

Đã xác định độ bền va đập của mẫu vật liệu composite trên cơ sở nhựa epoxy gia cường bằng PG, kết quả nhận được trình bày trên Hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của phương pháp xử lý PG đến độ bền va đập của composite

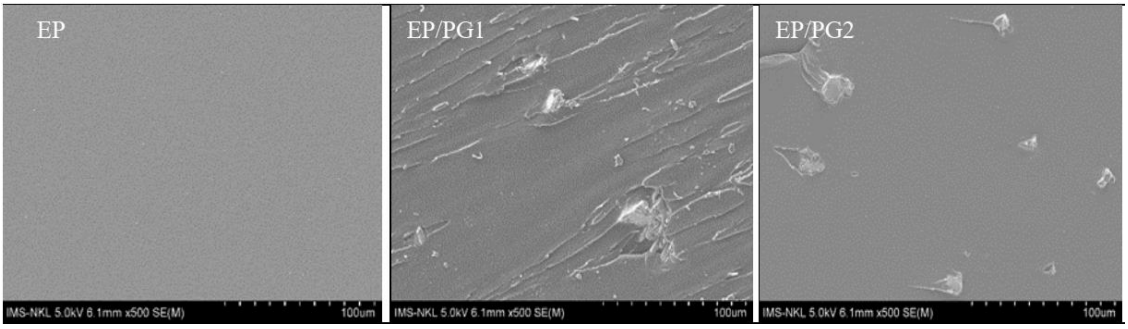
Kết quả trên Hình 4 cho thấy, khi sử dụng PG làm chất gia cường cho nhựa epoxy đều làm giảm độ bền va đập của mẫu composite. Kết quả này không nằm ngoài dự đoán và tương tự như các loại nhựa nhiệt dẻo khác [7, 8]. Tuy nhiên phương pháp xử lý PG có ảnh hưởng đáng kể và ở phương pháp 1 cho độ bền va đập 2,7 KJ/m^2, trong khi ở phương pháp 2 chỉ đạt 1,4 KJ/m^2. Điểm chung nhận được qua khảo sát tính chất cơ học thông qua độ bền kéo, bền uốn và bền va đập cho thấy phương pháp xử lý 1 cho hiệu quả gia cường tốt hơn phương pháp xử lý 2.

3.4. Hình ảnh SEM bề mặt phá hủy của mẫu vật liệu

Đã xác định bề mặt phá hủy của các mẫu EP, EP/PG1 và EP/PG2, kết quả nhận được trình bày trên Hình 5.

Kết quả trên Hình 5 cho thấy ở mẫu không gia cường (EP) cho bề mặt phá hủy nhẵn, trong khi ở hai mẫu composite EP/PG1 và EP/PG2 gia cường bằng PG ở hàm lượng 5% KL cho bề mặt phá hủy gồ ghề hơn, tuy nhiên vẫn có sự khác biệt. Ở mẫu composite EP/PG1 cho bề mặt phá hủy mẫu gồ ghề hơn so với bề mặt của mẫu EP/PG2. Xảy ra điều này có thể là do quá trình làm sạch PG ở phương pháp 1 không sử dụng

H_2SO_4 nên các oxit kim loại như Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5,… không bị hòa tách nên được giữa lại trong PG [10, 11], chúng có vai trò làm chất gia cường cùng với PG nên cho tính chất cơ học tốt hơn so với phương pháp 2.



Hình 5. Ảnh SEM bề mặt phá hủy của mẫu composite

4. KẾT LUẬN

Việc tận dụng phosphogypsum (PG) tại Nhà máy DAP-Đình Vũ-Hải Phòng làm chất độn gia cường cho nhựa epoxy không chỉ góp phần giảm thiểu phát thải mà còn mở rộng khả năng phát triển các loại vật liệu composite mới. Nghiên cứu đã so sánh ảnh hưởng của hai phương pháp xử lý PG đến tính chất cơ học của epoxy. Kết quả cho thấy PG được xử lý bằng cách rửa nước và trung hòa với CaO mang lại hiệu quả gia cường vượt trội so với phương pháp hòa tan bằng $H_2\ SO_4$ và trung hòa bằng CaO. Cụ thể, phương pháp thứ nhất đạt độ bền kéo 38,4 MPa, độ bền uốn 66,2 MPa và độ bền va đập 2,7 kJ/m², trong khi phương pháp hai chỉ đạt lần lượt 31,3 MPa, 53,7 MPa và 1,4 kJ/m². Như vậy, phương pháp xử lý bằng nước và trung hòa với CaO không chỉ đơn giản, ít tốn hóa chất mà còn đem lại hiệu quả gia cường tốt hơn, chứng tỏ tiềm năng ứng dụng cao trong chế tạo vật liệu composite.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Liu. R, Liu. C, Du. J, Wang. C, Yuan .Y and Zhang. X. - Preparation of phosphogypsum ecological concrete and study on its phytogenic properties. Front. Environ. Sci. 12 (2025) 1539964. doi: 10.3389/fenvs.2024.1539964.
2. Gong. Y, Dong. S, Liu. L, Wu. F. - A Sustainable Composite Cementitious Material Manufactured by Phosphogypsum Waste. Appl. Sci, 12 (2022) 12718. https://doi.org/10.3390/ app122412718.
3. Altun I. A, Sert. Y.-Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement, Cement Concr. Res. 34 (4) (2004) 677-680. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.017.
4. Degirmenci N. - Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products, Construct. Build. Mater. 22 (8) (2008) 1857-1862. https://doi.org/10.1016/ j.conbuildmat.2007.04.024**.**
5. Min. S, Qing. S, Jiawei. S. - Modified phosphogypsum used as reinforcing material in composites, J. Reinforced Plastics and Comp. Vol. 42 (2022). https://doi.org/10.1177/07316844 221102935.
6. Abramenko. A. A, Soloveva. E. A, Savenkova. E. A. - Composite Building Materials with the Use of Phosphogypsum. Materials Science Forum Vol. 945 (2019) 59-63. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.945.59.
7. Jie. Z, Chao. W, Jingyu. R, Yang. L, Jiajun. C.-Properties of polymer composite with large dosage of phosphogypsum and it's application in pipeline. Polymer Testing 116 (2022) 107742.
8. Hoàng T, Thẩm D.Q, Giang N.V. - Chế tạo và nghiên cứu tính chất, cấu trúc của vật liệu compozit trên cơ sở polyetylen và bã thải photphogyp biến tính hữu cơ, Tạp chí Hóa học, 49(3) (2011) 291-295.
9. Dieu. T.V, Trung. D.H, Oanh .D.T.Y. - Advantages of cyanethyldiethylenetri-amine in comparison with diethylentriamine in curing epoxy resins. Vietnam J. Chem 50 (2012) 249.
10. Chi N.K, Phượng D.N, Truyền C.Q, Linh N.M, Dinh D.T, Hằng N.T, Tiên D.T, Quỳnh P.H, T. D.

Lâm T.D. - Nghiên cứu thành phần bã thạch cao phosphogypsum, loại bỏ tạp chất, thu hồi thạch cao dùng trong sản xuất vật liệu xây dựng, Tạp chí Môi trường, chuyên đề 1 (2019) 33-38.

11. Phuong D.N, Chi N.K, Lam T.D. - Comparative study of fresh phosphogypsum treatment by sulfuric acid and neutralization with NaOH and CO_2. Vietnam J. Chem 62 (2024) 21. doi.org/10.1002/vjch.202200038.
12. Trung. D.H. -Effect of micro-sized lotus fibers on the fracture toughness of epoxy resin. Iranian Polymer Journal (2025). https://doi.org/10.1007/s13726-025-01488-w.
13. Sugiman. S, Salman. S, Maryudi. M. - Effects of volume fraction on water uptake and tensile properties of epoxy filled with inorganic fillers having different reactivity to water. Materials Today Communications (2020)101360. doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101360.

Effect of phosphogypsum treatment method on mechanical properties of epoxy epikote 828

Abstract. The DAP-Dinh Vu-Hai Phong fertilizer factory releases hundreds of thousands of tons of phosphogypsum (PG) annually, causing severe pollution. To enable its reuse, PG was purified using two methods: (i) washing with water and neutralization with CaO, and (ii) dissolution with H_2SO_4, followed by washing and CaO neutralization. The treated PG was reinforced with epoxy resin to test the mechanical properties of the composite. At 5 wt% PG content, Method 1 produced superior mechanical properties, with tensile, flexural, and impact strengths of 38.4 MPa, 66.2 MPa, and 2.7 kJ/m², respectively, compared with 31.3 MPa, 53.7 MPa, and 1.4 kJ/m² for Method 2. SEM analysis further showed smooth fracture surfaces for neat epoxy, while PG-reinforced composites exhibited rougher, irregular surfaces, indicating stronger interfacial interactions. These findings indicate that properly treated PG can serve as an effective reinforcing agent for epoxy composites.

Keywords: Mechanical properties, epoxy resin, phosphogypsum treatment.

DOI: 10.15625/vap.2025.0160

Nghiên cứu khả năng giải phóng lovastatin từ màng tổ hợp carrageenan/polyaniline

Huỳnh Xuân Mai[1], Bùi Thanh Nga[1], Vũ Quốc Mạnh[2], Nguyễn Đăng Đạt[1], Vũ Thị Hương[1], Vũ Quốc Trung[1,*]

[1]Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam
[2]Viện Y - Dược, Trường Đại học Thành Đô, Hà Nội, Việt Nam

[*]Emails: *trungvq@hnue.edu.vn*

1. GIỚI THIỆU

Lovastatin (Lov) là một hợp chất thuộc nhóm statin có nguồn gốc tự nhiên, thường được tổng hợp nhờ quá trình lên men nấm *Aspergillus terreus* được tìm thấy trong nấm sò và gạo men đỏ [1]. Cơ chế chính của Lov là ức chế cạnh tranh enzyme HMG-CoA reductase, nhờ đó làm giảm quá trình tổng hợp cholesterol nội sinh trong gan [2]. Nhiều nghiên cứu lâm sàng đã chứng minh Lov có khả năng hạ cholesterol LDL (LDL-C) và cholesterol toàn phần từ 25 - 40 % trong vài tuần điều trị [3]. Ngoài tác dụng hạ lipid máu, Lov còn được ghi nhận với nhiều hoạt tính sinh học khác như chống viêm, chống oxy hóa và tiềm năng chống ung thư [4]. Tuy nhiên, Lov có chu kỳ bán hủy ngắn ($t_{1/2}$ chỉ khoảng 2 - 4 giờ), độ tan trong nước kém và sinh khả dụng đường uống thấp, từ đó hạn chế hiệu quả điều trị [5]. Do đó để duy trì nồng độ điều trị tối thiểu trong huyết tương, bệnh nhân phải dùng thuốc nhiều lần trong ngày, điều này không những làm tăng nguy cơ gặp tác dụng phụ mà còn dẫn đến lãng phí dược chất.

Để khắc phục các nhược điểm này, nhiều hệ mang thuốc tiên tiến đã được phát triển nhằm cải thiện độ tan, kiểm soát tốc độ giải phóng và tăng sinh khả dụng của Lov. Vật liệu composite nền polymer đã cho thấy tính linh hoạt cao trong nhiều lĩnh vực. Ví dụ, việc tạo ra các nanocomposite nền polymer, đặc biệt trong ứng dụng xử lí môi trường. Trong đó điển hình như poly(naphthylamine) kết hợp với hạt nano Fe_3O_4, đã mở ra những tiềm năng đáng kể trong việc hấp phụ các chất ô nhiễm vô cơ, chẳng hạn như loại bỏ asen khỏi nguồn nước [5]. Trong lĩnh vực phân phối thuốc, thành phần polymer nền đóng vai trò then chốt trong việc kiểm soát mô hình giải phóng dược chất. Các nghiên cứu về polymer mang Lov đã cho thấy tổ hợp chitosan/carrageenan có khả năng kiểm soát đáng kể tốc độ phóng thích thuốc. Sự thay đổi tỉ lệ giữa hai biopolymer ảnh hưởng đến đặc tính gel hóa và cấu trúc mạng lưới polymer, từ đó kiểm soát cơ chế khuếch tán của Lov. Điều này cho thấy tiềm năng rõ rệt của hệ composite polymer trong việc tối ưu hóa hệ dẫn thuốc theo mục tiêu điều trị [6].

Dựa trên nền vật liệu composite sinh học, việc kết hợp các polymer tổng hợp chức năng đã mở ra hướng phát triển các hệ phân phối thuốc thông minh, có khả năng đáp ứng với nhiều loại kích thích. Gần đây, các nghiên cứu ngày càng tập trung vào thiết kế chất mang nhạy kích thích, cho phép phân phối thuốc theo cách điều khiển và chính xác hơn. Trong đó, carrageenan (Carr), một polysaccharide tự nhiên chiết xuất từ rong đỏ, nổi bật với đặc tính tạo màng, thân thiện với môi trường và được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm và dược phẩm như một vật liệu mang hoạt chất [8]. Nhờ tính tương thích sinh học cao, khả năng phân hủy sinh học tốt, khả năng tạo gel, kiểm soát giải phóng dược chất theo thời gian, rất an toàn với cơ thể con người, chính vì vậy nó thường được sử dụng làm vật liệu dẫn thuốc [9]. Các sản phẩm dẫn thuốc của Carr có nhiều tính chất tốt và được sử dụng phổ biến trong ngành dược phẩm: làm thuốc điều trị chống đông máu, thuốc ngăn ngừa ung thư,… [10]. Các nghiên cứu gần đây cho thấy Carr không chỉ giúp kiểm soát giải phóng dược chất mà còn có thể kết hợp với các polymer sinh học khác (ví dụ: polyaniline, polycaprolacton) để tăng cường độ bền cơ học và khả năng đáp ứng với môi trường sinh lý [11-15].

Bên cạnh đó, polyaniline (PANi) được biết đến là một polymer dẫn điện có tính ổn định và tương thích sinh học, dễ dàng thay đổi trạng thái oxy hóa và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như cảm biến sinh học, hệ vận chuyển thuốc hay vật liệu y sinh. PANi đã được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là

cảm biến sinh học, hệ vận chuyển thuốc và các vật liệu y sinh học [16-17]. Ví dụ, Borah và cộng sự (2015) đã chứng minh rằng việc gắn các nhóm chức -OH, -CHO lên bề mặt sợi nano PANi giúp tăng độ ưa nước (giảm góc tiếp xúc từ 76,2° xuống 52,1°) và cải thiện đáng kể khả năng sống của tế bào khi thử nghiệm *in vitro* [18]. Ngoài ra, dạng PANi cryogel với cấu trúc mao dẫn đa chiều đã cho thấy sự kết hợp ưu điểm giữa tính dẫn điện và độ đàn hồi, đồng thời hỗ trợ sự phát triển của tế bào fibroblast và tế bào gốc phôi trên nền vật liệu [19]. Việc kết hợp PANi với các vật liệu sinh học hoặc hạt nano đã chứng minh hiệu quả trong việc điều chỉnh tốc độ phân phối thuốc và nâng cao tính năng dẫn truyền tín hiệu sinh học [20].

Đặc biệt, các hệ composite kết hợp giữa Carr và PANi được xem là hướng tiếp cận mới, vừa phát huy được tính chất sinh học của Carr, vừa tận dụng ưu thế dẫn điện và cơ học của PANi, từ đó mang lại khả năng cải thiện đáng kể hiệu quả giải phóng thuốc [20, 21]. Tuy nhiên, theo tìm hiểu, đến nay vẫn chưa có nghiên cứu nào báo cáo về việc phát triển hệ composite Carr/PANi mang Lov.

Nghiên cứu này nhằm mục đích: (i) Tổng hợp và mô tả đặc điểm vật liệu tổng hợp Carr/PANi chứa Lov với hàm lượng PANi khác nhau (0-10%); (ii) Đánh giá ảnh hưởng của nồng độ Lov trong vật liệu tổng hợp Carr lên các đặc tính giải phóng thuốc trong hai môi trường sinh lí mô phỏng (pH 2,0 mô phỏng dịch dạ dày và pH 7,4 mô phỏng dịch ruột).

2. HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Carrageenan (Carr) dạng bột của hãng Aladdin - Trung Quốc; Lovastatin (Lov) dạng bột, màu trắng (độ tinh khiết ≥ 98%) của Rhawn - Trung Quốc; Aniline dạng lỏng (độ tinh khiết ≥ 99%) cung cấp bởi hãng Aladdin - Trung Quốc; Ammonium persulfate (APS) dạng rắn (độ tinh khiết ≥ 98%), cung cấp bởi hãng Aladdin - Trung Quốc. Các hóa chất khác như ethanol, hydrochloric acid, potassium chloride, sodium hydroxide, potasssium hydrogen phosphate được cung cấp bởi hãng Xilong, Trung Quốc, sử dụng luôn mà không cần tinh chế lại.

2.2. Chế tạo vật liệu tổ hợp sinh học Carr/PANi mang Lov

Bảng 1. Kí hiệu và tỉ lệ thành phần các mẫu khảo sát tổ hợp CaPL

STT	Kí hiệu mẫu	Carr (g)	Lov (g)	Anilin (mL)	APS (g)
1	CaPL0	1,0	0,10	0,00	0,000
2	CaPL3	1,0	0,10	0,03	0,075
3	CaPL5	1,0	0,10	0,05	0,125
4	CaPL7	1,0	0,10	0,07	0,175
5	CaPL10	1,0	0,10	0,10	0,250

Chế tạo vật liệu tổ hợp sinh học Carr/PANi mang Lov (CaPL) có hàm lượng PANi thay đổi. Quy trình chế tạo vật liệu sinh học Carr/PANi mang Lov được tiến hành như sau. Đầu tiên, Carr được hòa tan bằng nước cất nóng (với tỉ lệ Carr/H_2O 1 g/200 mL) khuấy trên máy khuấy từ nhiệt độ 80 ^oC trong 30 phút rồi để nguội về nhiệt độ phòng thu được dung dịch A. Sau đó, thêm anilin vào dung dịch khuấy đều trong 30 phút. Tiếp theo thêm APS (với tỉ lệ mol APS/anilin:1/1) và tiếp tục khuấy trong 1 giờ được gọi là dung dịch B. Hòa tan Lov trong ethanol bằng máy khuấy gia nhiệt thu được dung dịch C. Sau đó, dung dịch C được đổ vào một bộ phận buret thủy tinh và từ từ tiêm vào dung dịch B trong quá trình khuấy đều bằng máy đồng hóa ở tốc độ 20.000 vòng/phút trong 5 phút, thu được dung dịch D. Dung dịch D sau đó được khuấy đều trong vòng 1 giờ bằng máy khuấy từ với tốc độ 400 vòng/phút. Sau đó, đổ hỗn hợp vào đĩa petri và để bay hơi tự nhiên trong 48 giờ thu được vật liệu tổ hợp Carr/PANi/Lov. Kí hiệu mẫu và thành phần các mẫu tổ hợp được trình bày trong Bảng 1.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được đo trên máy phổ hồng ngoại Nexus 670 (Mỹ). Các mẫu vật liệu được quét phổ từ vùng 500 cm^{-1} đến 4000 cm^{-1} với độ phân giải đến 8 cm^{-1}, tần số quét 32 lần, số lần quét là 3240 lần.

Phương pháp phân tích hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM): được đo trên máy SEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản). Các mẫu vật liệu tổ hợp thường được phủ bằng một lớp platin mỏng trước khi đo, để tránh hiện tượng tích điện.

Phương pháp nhiệt lượng quét vi sai (DSC) được đo trên máy DSC-60 (Nhật Bản). Các mẫu tổ hợp được đo trong môi trường khí nitrogen, nhiệt độ tăng dần từ nhiệt độ phòng đến 300 ^oC với tốc độ gia nhiệt 10 ^oC/phút.

Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) được đo trên máy quang phổ UV 1900, với bước sóng từ 200 - 400 nm để xây dựng đường chuẩn của Lov trong môi trường dung dịch đệm pH 2,0 và pH 7,4; xác định hàm lượng Lov giải phóng từ các tổ hợp.

2.4. Nghiên cứu quá trình giải phóng lovastatin

Quá trình giải phóng Lov từ vật liệu tổ hợp CaPL được khảo sát trong các môi trường dung dịch đệm mô phỏng như môi trường pH trong cơ thể con người.

Pha dung dịch pH 2,0: Cân 5,913 g KCl cho vào bình định mức 500 mL, thêm 100 mL nước cất để hòa tan KCl. Sau đó, thêm 1,722 mL dung dịch HCl đặc. Thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều. Bảo quản dung dịch đệm trong lọ thủy tinh sạch, tránh ánh sáng trực tiếp.

Pha dung dịch đệm pH 7,4: Cân 3,816 g KH_2PO_4 và 0,878 g NaOH hòa tan trong 300 mL nước cất. Chuyển dung dịch vào bình định mức 500 mL, thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều. Bảo quản dung dịch đệm trong lọ thủy tinh sạch, tránh ánh sáng trực tiếp.

Cân một lượng mẫu tổ hợp, ngâm trong 200 mL dung dịch đệm tương ứng, duy trì ở nhiệt độ 37 °C và khuấy liên tục với tốc độ 400 vòng/phút. Sau mỗi giờ, hút ra 5 mL dung dịch để phân tích và đồng thời bổ sung 5 mL dung dịch đệm tương ứng nhằm đảm bảo thể tích không đổi trong suốt quá trình nghiên cứu. Dung dịch thu được được đo độ hấp thụ quang tại bước sóng λ_{max}. Nồng độ Lov giải phóng được xác định dựa trên các phương trình đường chuẩn đã thiết lập cho từng môi trường pH. Thí nghiệm được tiến hành trong 30 giờ, và hàm lượng Lov giải phóng tại từng thời điểm được tính toán theo công thức:

$$H(\%) = \frac{m}{m}$$

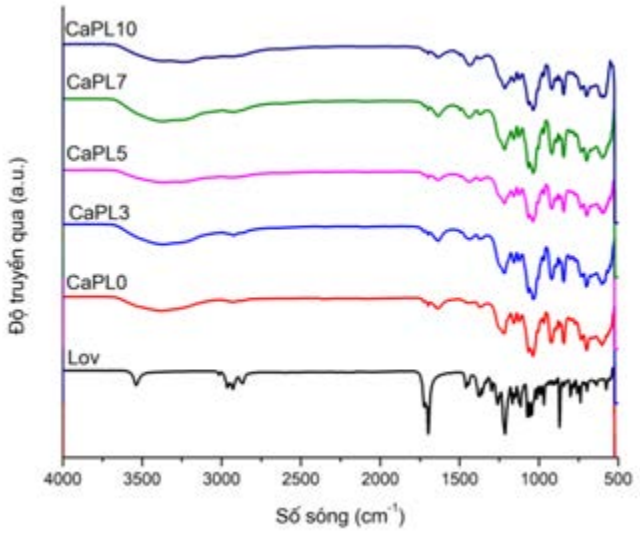
trong đó: H: Hàm lượng Lov giải phóng tại thời điểm nghiên cứu (%); m: Khối lượng Lov được giải phóng tại thời điểm nghiên cứu; m_o: Khối lượng Lov ban đầu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ hồng ngoại FT-IR của mẫu vật liệu tổ hợp CaPL

Phổ FT-IR của Lov tinh khiết và vật liệu tổ hợp CaPL được trình bày trên Hình 1. Với Lov tinh khiết thấy: vân phổ ở 3537 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm OH. Các vân phổ ở 2964 cm^{-1}; 2928 cm^{-1} và ở 2865 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm C_{sp3}-H; vân phổ đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm C=O là 1722 cm^{-1} và 1696 cm^{-1}; nhóm -C-O có dao động hoá trị ở 1068 cm^{-1} [21]. Các đỉnh tương ứng với vân phổ của nhóm đặc trưng trong Carr, PANi, Lov đều xuất hiện trong phổ FT-IR của các vật liệu tổ hợp CaPL. Tuy nhiên, có một sự thay đổi nhỏ các vân phổ của các nhóm đặc trưng nhưng không đáng kể như: vân phổ đặc trưng của nhóm carbonyl (C=O) dao động trong khoảng 1634 - 1653 cm^{-1} (so với ban đầu từ 1696 - 1722 cm^{-1}). Điều này là do Carr và Lov đã hình thành liên kết hydrogen giữa nhóm -OH với nhau và với C=O của các thành phần trong vật liệu tổ hợp.

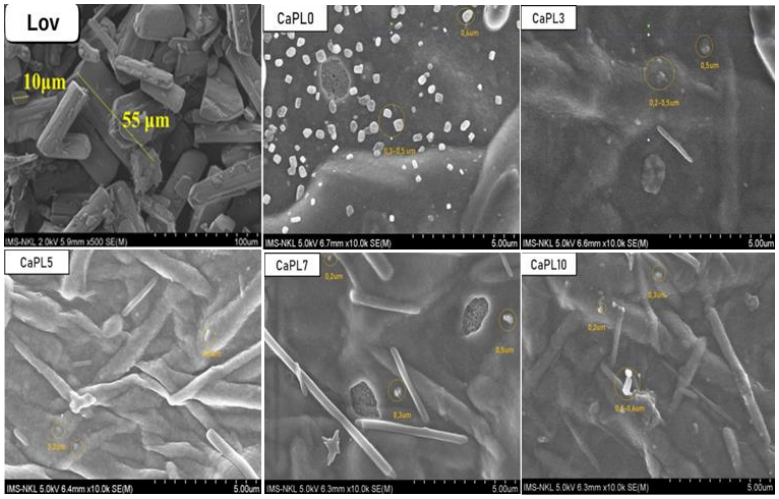
Như vậy, khi thay đổi hàm lượng PANi trong mẫu vật liệu tổ hợp CaPL, các vân phổ đặc trưng trong vật liệu tổ hợp CaPL thay đổi không đáng kể. Cho thấy giữa Lov và các thành phần trong mẫu CaPL chỉ hình thành các tương tác vật lý, không làm thay đổi cấu trúc hóa học của các thành phần. Từ đó, không làm thay đổi tác dụng, dược tính của Lov trong vật liệu tổ hợp.



Hình 1. Phổ FT-IR của Lov và vật liệu tổ hợp CaPL

3.2. Hình thái của vật liệu tổ hợp CaPL

Ảnh FESEM (Hình 2) cho thấy sự khác biệt rõ rệt về hình thái giữa Lov tinh khiết và Lov trong các tổ hợp CaPL. Lov tinh khiết dạng tinh thể, có kích thước khá lớn khoảng 10-55 µm, là hình dạng thường gặp của Lov [23]. Khi được phân tán vào nền Carr, Lov có kích thước nhỏ hơn đáng kể, phân bố đồng đều trên bề mặt polymer phụ thuộc vào hàm lượng PANi trong từng mẫu với kích thước hạt khác nhau dao động từ 0,2-0,6 µm.



Hình 2. Ảnh FESEM của Lov và các vật liệu tổ hợp CaPL

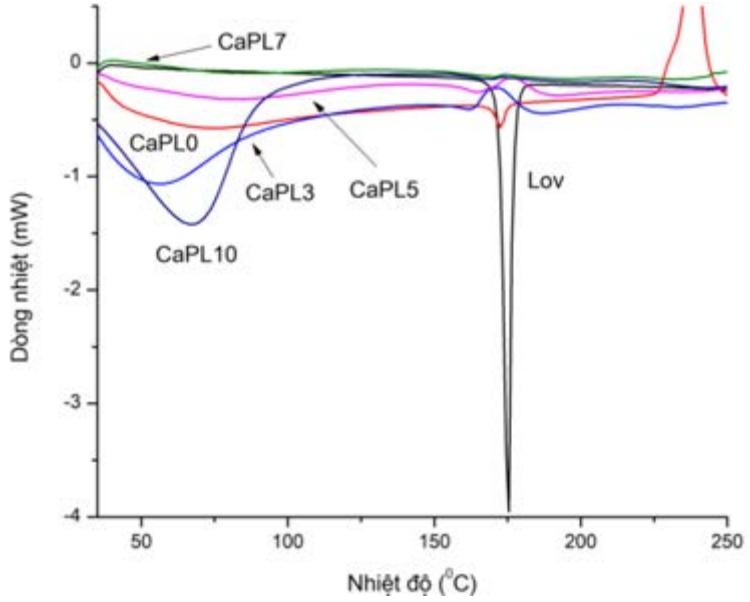
Mẫu CaPL0 kích thước hạt Lov giảm và phân bố chưa đồng đều. Nguyên nhân chủ yếu do tương tác giữa Lov và Carr còn yếu, chỉ diễn ra thông qua các liên kết hydro giữa nhóm hydroxyl (-OH) của Carr và nhóm carbonyl (C=O) của Lov [24]. Khi không có PANi, lực tương tác này chưa đủ mạnh để phá vỡ cấu trúc tinh thể ban đầu của Lov, nên hình thái vẫn gần giống Lov tinh khiết.

Với mẫu CaPL3 sự phân tán đồng đều hơn, các hạt có xu hướng chuyển dạng hình cầu song vẫn tồn tại một số hạt lớn. PANi có khả năng tương tác tĩnh điện với nhóm sulfate ($-SO_3^-$) của Carr [20], tạo mạng polymer lai (Carr/PANi) bền vững. Đồng thời, nhóm amino (-NH) của PANi có thể hình thành liên kết hydro với nhóm carbonyl (C=O) của Lov, giúp cố định và định hướng các phân tử Lov trong quá trình tạo màng

[20]. Ngược lại, ở mẫu CaPL7 và CaPL10 xuất hiện nhiều cấu trúc dạng thanh và có xu hướng kết tụ, làm giảm tính đồng đều của hệ. Đáng chú ý với mẫu CaPL5 cho thấy hạt Lov có kích thước khoảng 0,2 µm, bề mặt mịn, phân bố đồng đều và ít kết tụ, chứng tỏ Lov phân tán tốt trong nền polymer.

Nhìn chung, so với Lov tinh khiết, kích thước hạt trong các tổ hợp CaPL giảm mạnh và khả năng phân tán được cải thiện nhờ vào các tương tác liên phân tử: nhóm sulfate của Carr liên kết tĩnh điện với PANi, đồng thời các nhóm -OH của Carr và -NH của PANi hình thành liên kết hydrogen với nhóm C=O của Lov, giúp ổn định hạt dược chất trong nền polymer. Trong đó, CaPL5 đạt sự cân bằng tối ưu, phân tán đồng đều và ổn định nhất, phù hợp cho ứng dụng kiểm soát giải phóng dược chất.

3.3. Tính chất nhiệt vật liệu tổ hợp CaPL



Hình 3. Giản đồ DSC của Lov và các vật liệu tổ hợp CaPL

Bảng 2. Thông số DSC của Lov và tổ hợp các mẫu CaPL

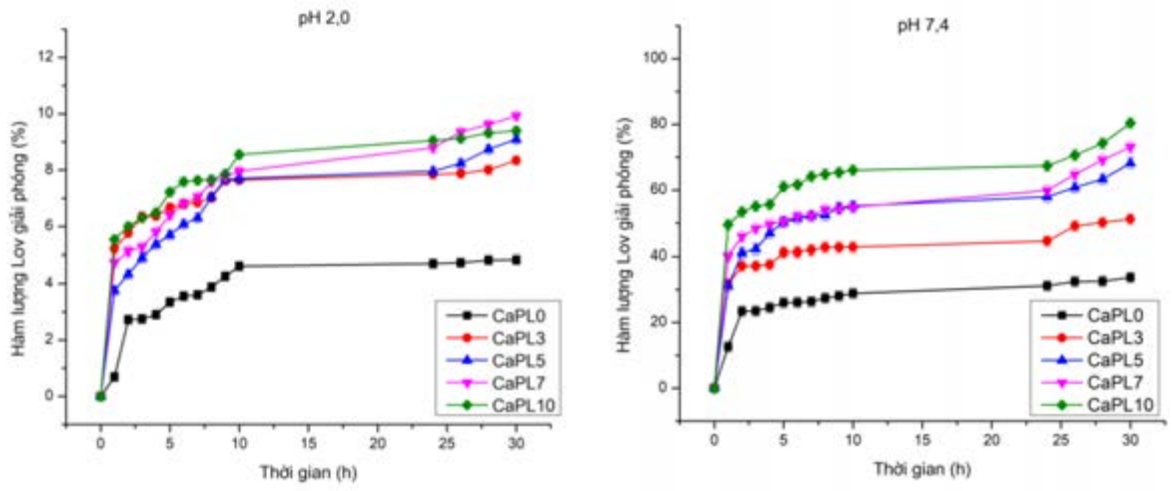
Vật mẫu	Đỉnh thu nhiệt 1 (^{O}C)	Đỉnh thu nhiệt 2 (^{O}C)
Lov	-	174,3
CaPL0	-	172,6
CaPL3	57,1	171,0
CaPL5	84,5	176,1
CaPL7	89,5	170,3
CaPL10	67,1	168,4

Giản đồ DSC của Lov và các mẫu tổ hợp CaPL với hàm lượng PANi khác nhau được trình bày ở Hình 3. Đối với Lov tinh khiết, giản đồ DSC cho thấy chỉ xuất hiện một đỉnh thu nhiệt tại 174,3 °C, đặc trưng cho quá trình nóng chảy, chứng tỏ Lov có độ tinh khiết cao, kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây [25]. Trong khi đó, các mẫu tổ hợp CaPL đều ghi nhận hai đỉnh thu nhiệt: đỉnh thứ nhất (xuất hiện trong khoảng 57 - 89 °C ở CaPL3 - CaPL10 và tại ~172,6 °C ở CaPL0) phù hợp với quá trình tách nước hoặc chuyển pha của nền polymer; đỉnh thứ hai được so sánh với điểm nóng chảy của Lov, có thể thấy rằng khi thêm sự kết hợp Carr/PANi, điểm nóng chảy của Lov trong các mẫu vật liệu giảm mạnh.

Sự suy giảm nhiệt độ nóng chảy này cho thấy khi Lov được phân tán vào hệ polymer, một phần cấu trúc tinh thể đã bị phá vỡ và chuyển sang trạng thái vô định hình, từ đó làm giảm nhiệt độ nóng chảy. Hầu hết các mẫu CaPL đều cho thấy píc thu nhiệt 2 dịch chuyển xuống thấp hơn so với Lov, chứng tỏ Lov bị phá vỡ cấu trúc tinh thể và tồn tại nhiều hơn ở trạng thái vô định hình. Đặc biệt CaPL5 lại có píc thu nhiệt 2 nhỉnh hơn

một chút so với Lov (176,1 °C), cho thấy sự tương tác trong hệ polymer đã ổn định hóa cấu trúc tinh thể của Lov ở mức độ nhất định. Điều này phù hợp với kết quả FESEM, khi CaPL5 thể hiện hình thái hạt nhỏ và phân bố đồng đều nhất, chứng minh sự phân tán Lov hiệu quả trong nền polymer.

3.4. Nghiên cứu giải phóng Lov từ vật liệu tổ hợp CaPL



Hình 4. Nghiên cứu giải phóng Lov từ các mẫu CaPL ở dung dịch đệm pH 2,0 và pH 7,4

Hàm lượng Lov giải phóng từ các vật liệu tổ hợp CaPL với các tỉ lệ PANi khác nhau trong dung dịch pH 2,0 được trình bày trên Hình 4. So với Lov tinh khiết, các mẫu CaPL cho khả năng giải phóng chậm và ở mức thấp trong môi trường acid, chỉ dao động khoảng 4 - 10% sau 30 giờ. Đặc biệt, CaPL0 có mức giải phóng thấp nhất (~5%), trong khi các mẫu có bổ sung PANi (CaPL3 - CaPL10) đạt tỉ lệ cao hơn, trong đó mẫu CaPL5 đạt tỉ lệ giải phóng khoảng 9% sau 30 giờ. Kết quả này cho thấy CaPL5 vẫn duy trì được khả năng bảo vệ Lov trong môi trường acid, giúp hạn chế sự phân hủy của dược chất trong môi trường dạ dày, nhờ đó giúp kiểm soát và kéo dài thời gian lưu giữ dược chất.

Ngược lại, trong dung dịch đệm pH 7,4, hàm lượng Lov giải phóng từ các mẫu CaPL tăng mạnh và vượt trội so với dung dịch đệm pH 2,0. Sau 30 giờ, tỉ lệ giải phóng dao động trong khoảng 30 - 80%, phụ thuộc vào hàm lượng PANi. Các mẫu có PANi càng cao thì khả năng giải phóng càng lớn, với CaPL10 đạt gần 80% và mẫu CaPL5 ở mức cao và ổn định, đồng thời vượt trội hơn rõ rệt so với CaPL0 và CaPL3. Điều này có thể được giải thích do ở pH kiềm, mạng lưới polymer trương nở nhiều hơn, tạo điều kiện cho quá trình khuếch tán dược chất ra môi trường một cách ổn định và có kiểm soát. Với mẫu CaPL5, Lov phóng thích tốt hơn trong dung dịch đệm pH 7,4 và phóng thích chậm hơn trong dung dịch pH 2,0. Như vậy, dược chất được bảo vệ ở môi trường dạ dày và phóng thích ở ruột, vị trí dược chất được hấp thu vào máu và dẫn đến các tế bào dễ dàng hơn.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu tổ hợp Carr/PANi/Lov (CaPL) đã được tổng hợp thành công. Phổ FT-IR cho thấy sự dịch chuyển dải C=O từ 1722 cm^{-1} xuống 1634 - 1653 cm^{-1}, chứng tỏ hình thành liên kết hydrogen giữa Lov và nền polymer mà không làm thay đổi cấu trúc hóa học. Ảnh FESEM cho thấy kích thước Lov giảm mạnh từ 10 - 55 µm xuống 0,2 - 0,6 µm; trong đó mẫu CaPL5 có hạt mịn, phân bố đồng đều nhất (~0,2 µm). Giản đồ DSC xác nhận Lov trong CaPL5 có điểm nóng chảy 176,1 °C, cao hơn Lov tinh khiết (174,3 °C), phản ánh sự ổn định tinh thể tốt hơn. Kết quả giải phóng dược chất cho thấy CaPL5 đạt 9,1% ở pH 2,0 và 68,2% ở pH 7,4 sau 30 giờ, đảm bảo bảo vệ Lov trong dạ dày và giải phóng hiệu quả tại ruột. Như vậy, CaPL5 là công thức tối ưu, có tiềm năng ứng dụng trong hệ dẫn thuốc kiểm soát giải phóng lovastatin. Kết quả chứng minh

rằng việc tích hợp PANi điều chỉnh hiệu quả của polymer tối ưu hóa giải phóng thuốc, được xem là công thức triển vọng cho các nghiên cứu phát triển hệ mang thuốc chứa Lov trong tương lai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Goswami S., Vidyarthi A. S. and Bhunia B. - A review on lovastatin and its production, *J. Biochem. Technol.* **4** (1) (2012) 581-587.
2. Alberts A. W. - Discovery, biochemistry and biology of lovastatin, *Cardiovasc. Drugs Ther.* **1** (1987) 5-10. DOI: 10.1016/0002-9149(88)90002-1.
3. Illingworth D. R. - Clinical efficacy of lovastatin in the treatment of hypercholesterolemia, *Am. J. Cardiol.* **62** (1988) J54-J60. DOI: 10.1016/0002-9149(88)90004-5.
4. Huang X., Liang N., Zhang F., Lin W. and Ma W. - Lovastatin-induced mitochondrial oxidative stress leads to the release of mtDNA to promote apoptosis by activating cGAS-STING pathway in human colorectal cancer cells, *Antioxidants.* **13** (6) (2024) 679. https://doi.org/10.3390/antiox13060679.
5. Thi T. M., Trung V. Q., Hoan P. V., Huong V. T. T., Tan N. M., Bay D. V., and Trang N. T. H. - Tổng hợp và khả năng ứng dụng nanocompozit polynaphtylamin/Fe_3O_4 trong xử lí asen, *Vietnam Journal of Chemistry*. **52** (4) (2014) 519-519. https://doi.org/10.15625/0866-7144.2014-0024.
6. Hung H. M., Manh V. Q., Thao V. T. T., Thuy D. T. P., Dung P. T., Viet N. T. B., and Trung, V. Q. - Evaluation of the effect of the chitosan/carrageenan ratio on lovastatin release from chitosan/carrageenan based biomaterials, *Vietnam Journal of Chemistry*. **60** (2022) 72-78. https://doi.org/10.1002/vjch.202200078.
7. Al berts A. W. - Lovastatin and simvastatin-inhibitors of HMG CoA reductase and cholesterol biosynthesis, *Cardiology* **77** (1990) 14-21. https://doi.org/10.1159/000174688.
8. Necas J. and Bartosikova L. - Carrageenan: a review, *Vet. Med.* **58** (4) (2013) 187-205.
9. Li L., Ni R., Shao Y. and Mao S. - Carrageenan and its applications in drug delivery, *Carbohydr. Polym.* **103** (2014) 1-11. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.008.
10. Phuong N. T., Chinh N. T., Manh V. Q., Hoang T. and Trung V. Q. - Some characteristics and allopurinol release of carrageenan/allopurinol films using polyethylene oxide as a dispersion aid agent, *Vietnam J. Sci. Technol.* **58** (2) (2020) 219-227. https://doi.org/10.15625/2525-2518/58/2/13870.
11. Yang W. Q., Ahmad I., Low Y. C. and Phang S. W. - Synthesis and characterization of carrageenan/polyaniline film and its antibacterial properties, *Polym. Sci. Ser. A* **66** (4) (2025) 551-566. https://doi.org/10.1134/S0965545X25600061.
12. Croitoru C., Roata I. C., Pascu A. and Stanciu E. M. - Diffusion and controlled release in physically crosslinked PVA/ι-carrageenan hydrogels, *Polymers* **12** (7) (2020) 1544. https://doi.org/10.3390/polym12071544.
13. Nguyen T. C., Vu Q. M., Thai H., Kavitha R., Sathish C. I., Vu Q. T., Tran T. K. N. and Vinu A. - Optimizing the component ratio to develop the biocomposites with carrageenan/collagen/allopurinol for the controlled drug release, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **61** (2021) 102697. https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102697.
14. Vu Q. M., Nguyen T. C., Dam D. M. N., Vu Q. T., Le T. L., Hoang T. D., Tran T. K. N., Nguyen T. A., Nguyen P. H. and Hoang T. - A novel method for preparation of carrageenan/fish scale collagen/allopurinol biocomposite film, *Int. J. Polym. Sci.* **2021** (2021) 9960233. https://doi.org/10.1155/2021/9960233.
15. Nguyen T. C., Vu Q. M., Phan T. T., Vu Q. T., Vo Q. A., Bach G. L. and Hoang T. - Novel pH-sensitive hydrogel beads based on carrageenan and fish scale collagen for allopurinol drug delivery, *J. Polym. Environ.* **28** (2020) 1795-1810. https://doi.org/10.1007/s10924-020-01727-6.
16. MacDiarmid A. G. - "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 2581-2590. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40:14%3C2581::AID-ANIE2581%3E3.0.CO;2-2

17. Guimard N. K., Gomez N. and Schmidt C. E. - Conducting polymers in biomedical engineering, *Prog. Polym. Sci.* **32** (2007) 876-921. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012.
18. Borah R., Kumar A., Das M. K. and Ramteke A. - Surface functionalization-induced enhancement in surface properties and biocompatibility of polyaniline nanofibers, *RSC Adv.* **5** (60) (2015) 48971-48982. DOI: 10.1039/c5ra01809a.
19. Humpolíček P., Radaszkiewicz K. A., Capáková Z., Pacherník J., Bober P., Kašpárková V., Rejmontová P., Lehocký M., Ponížil P. and Stejskal J. - Polyaniline cryogels: Biocompatibility of novel conducting macroporous material, *Sci. Rep.* **8** (2018) 135. DOI:10.1038/s41598-017-18290-1.
20. Vu T. T. T., Nguyen T. H. N., Vu Q. M., Nguyen N. L., Nguyen T. B. V. and Vu Q. T. - Synthesis and characterization of chitosan/carrageenan/polyaniline-based biocomposite as lovastatin carrier and its drug release ability in buffer solutions, *HNUE J. Sci.* **68** (3) (2023) 64-74. DOI: 10.18173/2354-1059.2023-0061.
21. Yang Y. F., Meng F. Y., Li X. H., Wu N. N., Deng Y. H., Wei L. Y. and Zeng X. P. - Magnetic graphene oxide-Fe_3O_4-PANI nanoparticle adsorbed platinum drugs as drug delivery systems for cancer therapy, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **19** (12) (2019) 7517-7525. https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16768
22. Thai H., Tran D. L., Thach T. L., Le D. G., Tran M. T. D., Vu Q. T., Nguyen T. A. and Nguyen D. T. - Effect of both lovastatin and ginsenoside Rb1 on some properties and *in vitro* drug release of alginate/chitosan/lovastatin/ginsenoside Rb1 composite films, *J. Polym. Environ.* **27** (2019) 2728-2738. https://doi.org/10.1007/s10924-019-01550-8.
23. Guo M., Fu Q., Wu C., Guo Z., Li M., Sun J., He Z., Yang L. - Rod-shaped nanocrystals exhibit superior *in vitro* dissolution and in vivo bioavailability over spherical-like nanocrystals: A case study of lovastatin, *Colloids Surf. B Biointerfaces* **128** (2015) 410-418. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.02.039.
24. Thakur N., Singh B., Sharma S. and Kanwar S. S. - Designing carrageenan-based hydrogels for drug delivery applications: Evaluation of physiochemical and biomedical properties, *Bioact. Carbohydr. Diet. Fibre* **32** (2024) 100439. https://doi.org/10.1016/j.bcdf.2024.100439.
25. Gorniak A., Gajda M., Pluta J., Czapor-Irzabek H. and Karolewicz B. - Thermal, spectroscopic and dissolution studies of lovastatin solid dispersions with acetylsalicylic acid, *J. Therm. Anal. Calorim.* **125** (2016) 777-784. https://doi.org/10.1007/s10973-016-5279-z.

Study on the release behavior of lovastatin from carrageenan/polyaniline composite films

Abstract. In this study, carrageenan/polyaniline composite biomaterials containing the drug lovastatin (Lov) were successfully prepared with different polyaniline (PANi) contents (0-10%) through the solution blending method. The morphology, chemical structure, and thermal properties of the material samples were studied using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), field emission scanning electron microscopy (FESEM), differential scanning calorimetry (DSC), and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). The results showed that among the CaPL composite samples, the CaPL sample with 5% PANi by weight had the best Lov dispersion (with the smallest particle size). It also showed a melting point (176.1°C), indicating that the interaction within the polymer system stabilized the crystalline structure of Lov to a certain extent and produced the most uniform morphology. The amount of drug released was examined in buffer solutions simulating body fluids. The CaPL5 sample exhibited drug release rates of 9.1% and 68.2% in simulated gastric and intestinal fluids, respectively. The methods including FT-IR, FESEM, DSC, and UV-Vis were used to gain a deeper understanding of the interactions between the polymer components and the drug substance.

Keywords: Biopolymer, lovastatin release, carrageennan/PANi/Lov composite, controlled drug delivery.

DOI: 10.15625/vap.2025.0161

Tổng hợp và khảo sát đặc trưng của hydrogel chitosan/poly(acrylic acid) khâu mạch bằng glutaraldehyde

Trần Thị Ý Nhi[1], Trịnh Đức Công[1], Nguyễn Thị Thức[1], Trần Thị Thạnh Hợp[1], Đặng Thị Mai[1], Trần Thị Nữ[2], Phạm Tùng Sơn[1], Ngô Trịnh Tùng[1,*]

[1]Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

[2]Trường Đại học Y Dược Thái Bình, 373 Lý Bôn, Trần Lãm, Hưng Yên

[*]Email*: ngotrinhtung@ich.vast.vn*

1. MỞ ĐẦU

Chitosan là một sản phẩm deacetyl của chitin [poly-β-(1→4)-2-axetamido 2-deoxy-D- glucopyranose, một polysaccharide tự nhiên có nguồn gốc từ vỏ các loài động vật giáp xác như: vỏ tôm, mai cua, mai mực,… Chitin/chitosan không độc hại và có nhiều tính chất đặc biệt như: Tương hợp sinh học, tính kháng khuẩn, kháng nấm, kích thích cơ chế phòng vệ ở thực vật,… Do đó, chitosan được ứng dụng trong việc chế tạo các vật liệu tính năng cao, có khả năng ứng dụng trong lĩnh vực y sinh, môi trường, nông nghiệp, năng lượng tái tạo. Tuy nhiên, chitosan có khả năng hấp thụ nước kém do cấu trúc tinh thể chặt chẽ, điều này giới hạn phạm vi ứng dụng của nó trong các hệ vật liệu ưa nước [1-5].

Để khắc phục nhược điểm này của chitosan do cấu trúc tinh thể chặt chẽ và những khuyết điểm của polyme tự nhiên, các polymer tổng hợp ưa nước đã được sử dụng kết hợp cùng chitosan. Trong số các polyme tổng hợp ưa nước phải kể đến poly(acrylic acid) (PAA) có khả năng hấp thụ nước tốt do sở hữu cấu trúc mạch xương sống với các nhóm chức carboxylic –COOH là nhóm ưa nước [6-7].

Bên cạnh đó, để cải thiện độ bền cơ học và kiểm soát cấu trúc mạng lưới của hydrogel, glutaraldehyde (GLA) thường được sử dụng làm tác nhân liên kết ngang hóa học, tạo liên kết Schiff base giữa các nhóm amine của chitosan và nhóm aldehyde của glutaraldehyde. Việc kết hợp ba thành phần này giúp hình thành một mạng lưới polymer ổn định, trong đó chitosan đóng vai trò là nền tự nhiên giàu nhóm chức, poly(acrylic acid) góp phần tăng độ trương nở và tạo tính linh hoạt, còn glutaraldehyde đảm bảo liên kết bền vững [8].

Jie Dai [8] và cộng sự đã công bố một phương pháp đơn giản để tổng hợp hạt hydrogel chitosan/PAA liên kết ngang bởi glutaraldehyde (GLA) và khảo sát khả năng hấp phụ ion Cu(II) trong dung dịch nước. Kết quả cho thấy vật liệu CTS/PAA/GLA có độ ổn định tốt hơn trong môi trường pH thấp và độ bền cơ học cao hơn so với các hạt CTS-GLA không chứa PAA. Li và Bai [9] đã chứng minh việc ghép poly(acrylic acid) lên chitosan có thể tăng hiệu quả hấp phụ ion kim loại như Pb^{2+} và Hg^{2+}. Wang và cộng sự [10] đã chế tạo vật liệu composite hydrogel chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgite để loại bỏ ion đồng (II) khỏi dung dịch nước.

Mặc dù nhiều công trình đã báo cáo về việc chế tạo và đặc trưng các hệ hydrogel chitosan/PAA được khâu mạch bằng glutaraldehyde, nhưng mối quan hệ giữa tỉ lệ thành phần và mức độ liên kết chéo với các tính chất trương nở, độ bền và độ ổn định của vật liệu vẫn chưa được làm rõ đầy đủ. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu hydrogel chitosan/poly(acrylic acid), sử dụng glutaraldehyde làm chất liên kết ngang. Các đặc tính của vật liệu được xác định thông qua độ trương nở, phổ hồng ngoại FTIR, phân tích nhiệt TGA và hình ảnh bề mặt SEM. Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu CTS/PAA/GLA có tiềm năng ứng dụng làm chất mang giải phóng có kiểm soát, chất giữ ẩm và hệ thống phân phối dinh dưỡng trong nông nghiệp.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Chitosan (CTS) dạng bột do hãng Sigma Aldrich sản xuất có độ deacety hóa ≥ 80%, Polyacrylic acid (PAA) do hãng Sigma Aldrich sản xuất, độ tinh khiết ≥ 97%, dung dịch glutaraldehyde 50 wt.% trong H_2O do hãng Sigma Aldrich sản xuất, axit acetic do hãng Sigma Aldrich sản xuất, độ tinh khiết ≥ 99%, và các hóa chất tinh khiết khác như NaOH, HCl sử dụng ngay không qua tinh chế.

2.2. Tổng hợp vật liệu chitosan/PAA/ glutaraldehyde

Hòa tan 1 g chitosan trong 100 mL dung dịch acetic acid1% (khuấy chitosan tan hoàn toàn đến khi nhận được dung dịch đồng nhất). Hòa tan 1 g PAA trong 100 mL nước cất để nhận được PAA 1%. Thêm từ từ dung dịch PAA vào dung dịch chitosan với các tỉ lệ CTS/PAA lần lượt là 1:1; 1:2; 2:1 (ký hiệu mẫu CTS1/PAA1; CTS1/PAA2 và CTS2/PAA1). Hydrogel được hình thành ngay lập tức do tương tác tĩnh điện mạnh giữa nhóm amine của chitosan và nhóm carboxyl của PAA. Thêm dung dịch HCl 0,1M để đạt pH khoảng 3÷4 để hỗn hợp đồng nhất trở lại.

Nhỏ giọt hỗn hợp vào dung dịch NaOH 1M để tạo hạt hydrogel CTS/PAA. Rửa hạt hydrogel CTS/PAA bằng nước cất đến trung tính. Khâu mạch blend CTS/PAA bằng Glutaraldehyde (GLA) nồng độ 0,5; 1,0; 2,0 % (ký hiệu GLA0,5; GLA1; GLA2) trong 3,5 giờ ở nhiệt độ phòng. Rửa hạt hydrogel CTS/PAA/GLA bằng nước cất đến trung tính, sấy khô ở nhiệt độ 40 ^oC hoặc đông khô mẫu.

2.2. Phương pháp phân tích, đánh giá

- *Phổ hồng ngoại FTIR:* Tiến hành đo phổ hồng ngoại trong vùng 4000 – 500 cm^{-1} trên máy IMPACT 400 – Nicolet (Hoa Kỳ)– Viện Hóa học – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- *Phân tích nhiệt trọng lượng TGA:* Nhiệt trọng lượng TGA được ghi trên thiết bị phân tích nhiệt TA-60 Shimadzu tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các mẫu đều được tiến hành phân tích trong môi trường khí nitơ, tốc độ gia nhiệt 10 ^oC/phút từ nhiệt độ phòng đến 700 ^oC.

- *Hình thái bề mặt vật liệu:* Hình thái bề mặt vật liệu được nghiên cứu bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM, Zeiss JSM 6610 LA - Jeol, Nhật Bản).

- *Độ trương nở:* Mức độ trương của các mẫu hydrogel được xác định bằng phương pháp trọng lượng. Các mẫu gel được ngâm trong dung dịch chứa 2 mL đệm photsphate (Na_2HPO_4) 0,1M dung dịch ngâm được điều chỉnh pH = 7,0 và 10,0 bằng cách sử dụng NaOH trong 24 giờ và khối lượng của gel được ghi lại tại những khoảng thời gian sau khi thấm hết nước dư trên bề mặt bằng giấy lọc. Thí nghiệm được lặp lại 3 lần để lấy kết quả trung bình. Mức độ trương (SW) được xác định như sau:

$$SW\ (\%) = (W_s - W_d)/W_d \times 100$$

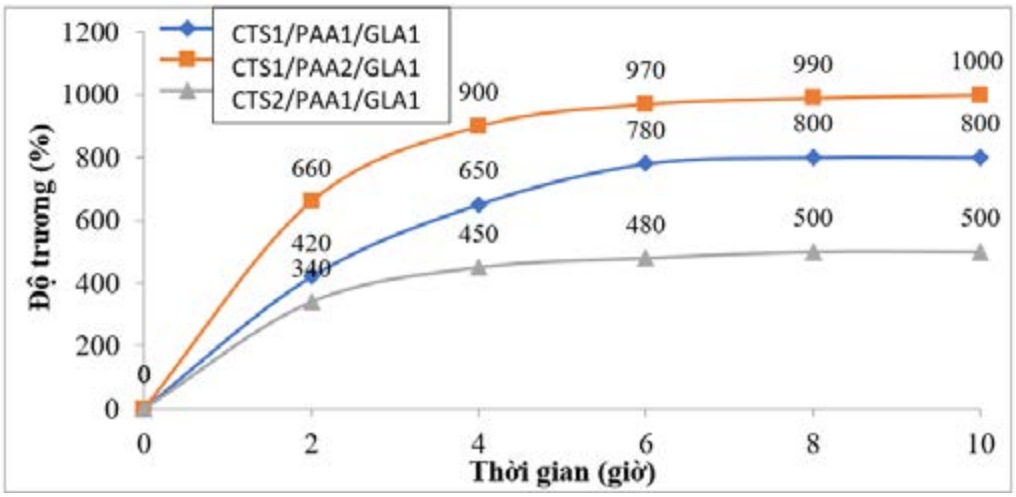
trong đó: W_s là khối lượng gel sau khi trương cân bằng; W_d là khối lượng của gel sau khi làm khô.

- Khả năng hòa tan của các mẫu CTS/PAA/GLA được đánh giá trong ba môi trường dung môi điển hình: dung dịch acetic acid 5% (v/v), nước cất và dung dịch NaOH 0,1 M. Mẫu hydrogel khô được cân chính xác ~0,1 g. Cho mẫu vào ống nghiệm chứa 10 mL dung môi, đặt ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

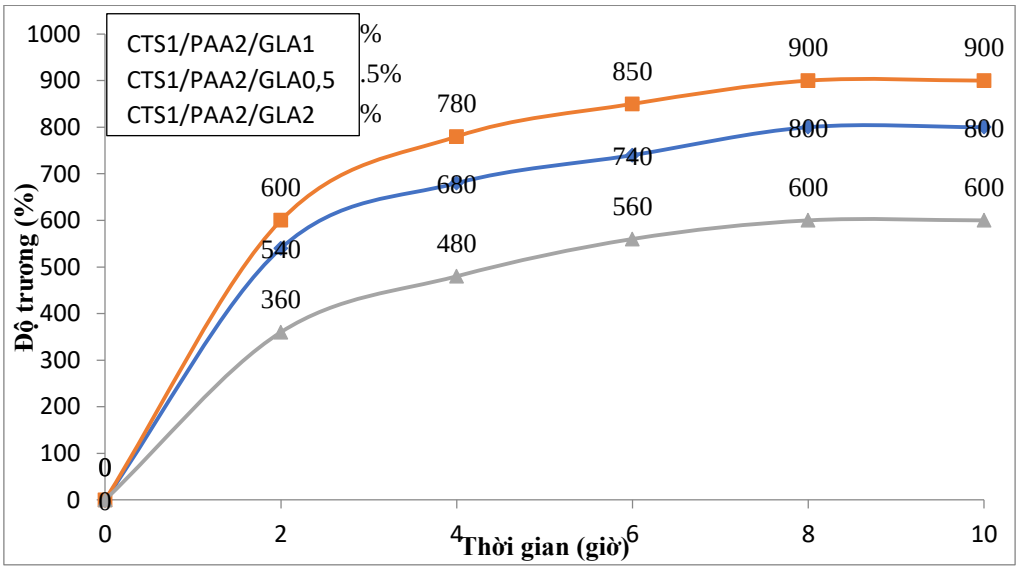
3.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ CTS/PAA

Để đánh giá ảnh hưởng của thành phần, vật liệu được tổng hợp tại các tỉ lệ CTS:PAA khác nhau (2:1; 1:1; 1:2) trong cùng điều kiện nồng độ GLA = 1%. Các mẫu được ký hiệu lần lượt là CTS2/PAA1/GLA1, CTS1/PAA1/GLA1 và CTS1/PAA2/GLA1. Kết quả cho thấy độ trương nở thay đổi rõ rệt theo tỉ lệ thành phần, minh họa ở Hình 1. Mẫu CTS1/PAA2/GLA1 đạt giá trị trương nở cao nhất (~1000%), do hàm lượng PAA lớn làm tăng số nhóm –COOH ưa nước, tạo nhiều vị trí liên kết hydrogen với phân tử nước. Mẫu CTS1/PAA1/GLA1 cho giá trị trung bình (~800%), trong khi CTS2/PAA1/GLA1 chỉ đạt khoảng 500% do hàm lượng CTS cao khiến mạng lưới co rút mạnh. Kết quả này cho thấy tỉ lệ CTS1/PAA2 là tối ưu để đạt trương nở cực đại, do đó được chọn làm mẫu chuẩn cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 1. Độ trương nở của mẫu CTS/PAA/GLA theo thời gian với tỉ lệ CTS/PAA khác nhau

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng GLA

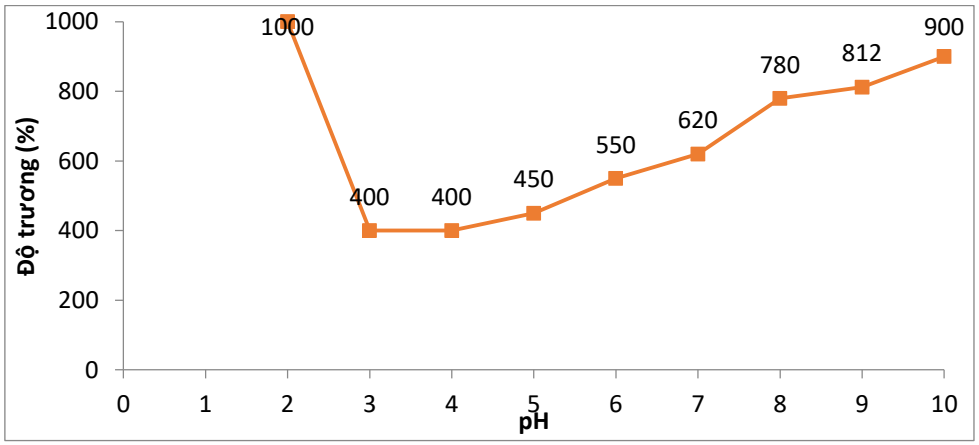


Hình 2. Độ trương của CTS/PAA/GLA theo thời gian với hàm lượng GLA khác nhau

Kết quả nghiên cứu (Hình 2) cho thấy, mẫu CTS1/PAA2, độ trương nở giảm dần khi tăng nồng độ GLA từ 0,5% đến 2%. Mẫu 0,5% GLA có độ trương nở lớn nhất (~900–1000%), nhưng gel rất mềm và dễ biến dạng. Khi tăng GLA lên 1%, độ trương giảm (~800%) nhưng mạng lưới ổn định hơn; ở nồng độ GLA 2%, độ trương thấp rõ rệt do mật độ liên kết chéo cao, hạn chế không gian hút nước. Như vậy, tăng hàm lượng GLA làm giảm trương nở nhưng nâng cao độ bền cơ học, và nồng độ GLA 1% được xem là cân bằng hợp lý giữa hai yếu tố.

3.3. Ảnh hưởng của môi trường pH

Độ trương nở của hydrogel CTS1/PAA2/GLA1 phụ thuộc mạnh vào pH môi trường. Trong môi trường axit mạnh, các nhóm $–NH_2$ của CTS bị proton hóa thành $–NH_3^+$, làm tăng lực đẩy tĩnh điện giữa các mạch và mở rộng mạng lưới, dẫn đến trương nở mạnh. Trong môi trường kiềm, các nhóm –COOH của PAA ion hóa thành $–COO^-$, hiệu ứng tương tự cũng thúc đẩy trương nở. Ngược lại, ở pH trung tính hoặc axit yếu, mức độ ion hóa thấp nên độ trương nở giảm. Tính chất này cho thấy vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong các hệ giải phóng hoạt chất nhạy pH.



Hình 3. Độ trương của CTS1/PAA2/GLA1 trong môi trường pH khác nhau

3.4. Đánh giá độ tan

Để đối chiếu trực tiếp với kết quả trương nở, thí nghiệm độ tan được tiến hành trên mẫu CTS1/PAA2 ở các nồng độ GLA khác nhau. Trong nghiên cứu này acetic acid được chọn làm môi trường khảo sát độ tan vì đây là dung môi có khả năng hòa tan chitosan nhờ proton hóa các nhóm amin $–NH_2$ thành $–NH_3^+$. Do đó, việc kiểm tra độ tan của hydrogel trong acetic acid giúp đánh giá mức độ khâu mạch và độ bền hóa học của vật liệu, phản ánh khả năng chống hòa tan của mạng polymer sau khi đã được liên kết chéo bằng glutaraldehyde. Kết quả cho thấy ở GLA 0,5%, hydrogel tan một phần trong nước và dung dịch acetic acid 5%, nhưng không tan trong NaOH 0,1 M, phản ánh mạng lưới còn lỏng lẻo. Khi tăng GLA lên 1% và 2%, mẫu hoàn toàn không tan trong cả ba môi trường khảo sát, chứng tỏ quá trình khâu mạch diễn ra mạnh, tạo mạng lưới bền hóa học. Như vậy, GLA 0,5% cho độ trương nở cao nhưng kém ổn định, còn ≥ 1% cho độ bền vượt trội. Sự đối lập giữa độ trương nở và độ tan khẳng định rằng nồng độ GLA là tham số then chốt để điều chỉnh tính chất hydrogel theo mục đích ứng dụng.

Bảng 1. Độ hòa tan của hạt CTS1/PAA2/GLA tại các hàm lượng GLA khác nhau

STT	Hàm lượng GLA	5% (v/v) acetic acid	Nước cất	NaOH 0,1 M
1	0,5%	Tan một phần	Tan một phần	Không tan
2	1%	Không tan	Không tan	Không tan
3	2%	Không tan	Không tan	Không tan

Kết quả từ mục 3.1 đến mục 3.4 cho thấy tính chất của hydrogel CTS/PAA/GLA phụ thuộc đồng thời vào tỉ lệ CTS:PAA và hàm lượng GLA. Tỉ lệ CTS/PAA 1:2 giúp tăng tối đa độ trương nở nhờ số nhóm –COOH dồi dào, trong khi GLA đóng vai trò kiểm soát mật độ khâu mạch, từ đó quyết định độ bền và độ tan của vật liệu. Mẫu CTS1/PAA2/GLA 0,5% đạt trương nở cực đại nhưng kém ổn định, khi GL ≥1% cho độ trương vừa phải nhưng ổn định hoàn toàn trong các môi trường khảo sát. Do đó, tổ hợp CTS1/PAA2/GLA1 được xem là điều kiện tối ưu, cân bằng giữa khả năng hút nước và độ bền hóa học.

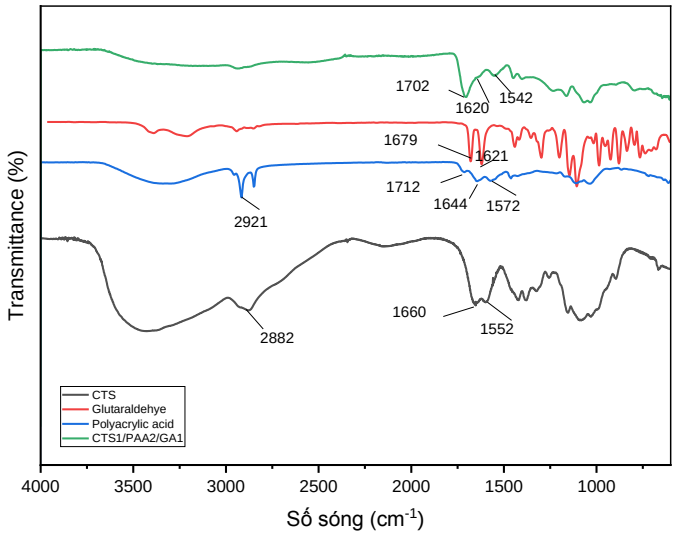
3.5. Đặc trưng cấu trúc của hydrogel CTS/PAA/GLA

3.5.1. Phổ hồng ngoại FTIR

Để so sánh sự thay đổi về cấu trúc liên kết của CTS , PAA, GLA và CTS1/PAA2/GLA1 tiến hành đo phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu. Kết quả được thể hiện trong Hình 4.

Từ Hình 4 cho thấy, trong phổ FTIR của Chitosan (CTS) có dải hấp thụ tại 2882 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm –CH và $–CH_2$, 1660 cm^{-1} đặc trưng dao động kéo giãn C=O (amide I, từ nhóm –

$NHCOCH_3$). Dải tại 1552 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của amid II (–NH bending), đặc trưng cho nhóm amine bậc hai của chitosan [5, 8].



Hình 4. Phổ hồng ngoại FTIR của CTS, PAA, GLA và CTS1/PAA2/GLA1

Phổ FTIR của glutaraldehyde (GLA) có dải hấp thụ tại 1679 cm^{-1}: dao động kéo giãn đặc trưng của nhóm aldehyde (C=O). Dải hấp thụ mạnh ở 1621 cm^{-1} liên quan đến dao động của nhóm –C=C– hoặc cũng có thể là aldehyde ở dạng enol hóa [8].

Trên phổ FTIR của hydrogel ở tỉ lệ CTS1/PAA2/GLA1 xuất hiện pic tại 1702 cm^{-1} đặc trưng dao động kéo giãn C=O của carboxylic acid hoặc ester, có thể bị dịch chuyển do tương tác hydrogen hoặc hình thành liên kết ion giữa –COOH và $–NH_2$. Pic tại 1620 cm^{-1}: tương ứng với liên kết imine (–C=N–), được hình thành do phản ứng giữa nhóm amine của chitosan và nhóm aldehyde của glutaraldehyde (liên kết Schiff base). Dải tại 1542 cm^{-1}: liên quan đến dao động uốn của –NH hoặc $–NH^+$, chứng tỏ vẫn còn nhóm amine chưa phản ứng hết [8]. Sự thay đổi vị trí và cường độ các dải so với phổ ban đầu của từng thành phần xác nhận sự tương tác hóa học giữa chitosan, PAA và glutaraldehyde tạo thành mạng lưới hydrogel ba chiều. Như vậy, sự xuất hiện của pic mới 1620 cm^{-1} (liên kết C=N) và sự dịch chuyển của dải carbonyl chứng tỏ sự hình thành mạng lưới hydrogel thông qua tương tác điện tích giữa $–NH_3^+$ của chitosan và $–COO^-$ của PAA và liên kết hóa học giữa nhóm $–NH_2$ của chitosan và –CHO của glutaraldehyde.

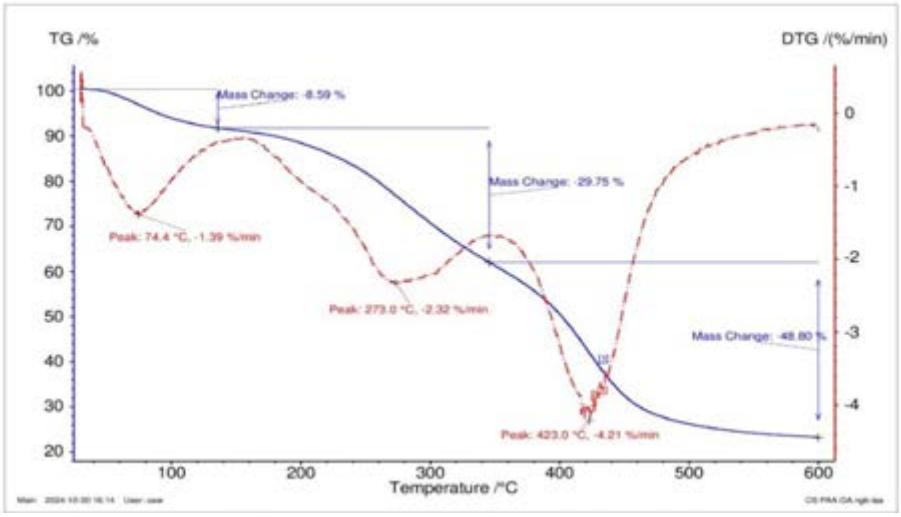
3.5.2. Phân tích nhiệt TGA

Phân tích nhiệt TGA được thực hiện để nghiên cứu các tính chất nhiệt của mẫu hydrogel ở tỉ lệ CTS1/PAA2/GLA1. Kết quả được trình bày trong Hình 5.

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của vật liệu CTS1/PAA2/GLA1 cho thấy quá trình phân hủy nhiệt diễn ra qua ba giai đoạn chính. Giai đoạn đầu tiên xảy ra trong khoảng từ 30–120 °C, mức giảm khối lượng khoảng 8,59%. Sự suy giảm khối lượng trong giai đoạn này chủ yếu do sự bay hơi của nước tự do và nước liên kết yếu tồn tại trong cấu trúc hydrogel. Điều này đặc trưng cho các vật liệu có bản chất ưa nước như chitosan và poly(acrylic acid), với khả năng hấp thụ và giữ nước cao [8].

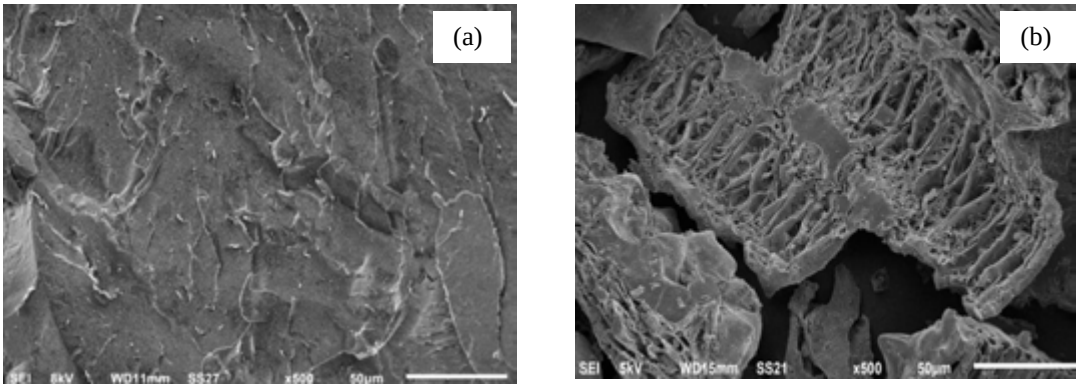
Giai đoạn thứ hai xảy ra trong khoảng 200–350 °C, với đỉnh phân hủy tại 273,0 °C và mức giảm khối lượng 29,75%. Sự suy giảm này được cho là do sự phân hủy của các chuỗi bên và một phần các liên kết chưa được liên kết ngang hoàn toàn trong mạng lưới polymer. Sự hiện diện của liên kết giữa chitosan và PAA thông qua các nhóm chức carboxyl và amino cũng có thể đóng góp vào phân hủy ở giai đoạn này.

Giai đoạn phân hủy thứ ba quan sát được từ 350–500 °C, khối lượng mất thêm 48,80%. Giai đoạn này phản ánh sự phá vỡ cấu trúc khung polymer chính đã được cố định bởi các liên kết ngang thông qua phản ứng giữa nhóm aldehyde của glutaraldehyde với nhóm amino của chitosan, hình thành liên kết Schiff (-C=N). Các liên kết cộng hóa trị trong mạng lưới bền nhiệt hơn nên chỉ phân hủy ở nhiệt độ cao, cho thấy vật liệu có độ ổn định nhiệt tương đối tốt.



Hình 5. Phân tích nhiệt trọng lượng TGA của CTS1/PAA2/GLA1

3.5.3. Hình ảnh SEM bề mặt



Hình 6. Hình ảnh SEM bề mặt của vật liệu CTS1/PAA2/GLA1:
(a) ban đầu và (b) mặt cắt ngang

Các hình ảnh SEM được chụp ở các vị trí khác nhau trên bề mặt của vật liệu CTS1/PAA2/GLA1 chứng minh các cấu trúc xốp bên ngoài và bên trong của vật liệu. Để đánh giá ảnh hưởng của liên kết ngang glutaraldehyde lên độ xốp của mẫu, các hình ảnh bề mặt của vật liệu đã được chỉ ra trong Hình 6.

Chỉ xét đến bề mặt bên ngoài, có thể thấy rằng gel có bề mặt nhám với nhiều lỗ rỗng. Các bản quét từ mặt cắt ngang theo chiều ngang cho thấy sự sắp xếp lỗ rỗng giống như các ống dài. Trong đó các lỗ rỗng được kết nối với nhau nhờ liên kết ngang glutaraldehyde. Việc có các lỗ rỗng được kết nối với nhau rất quan trọng để không chỉ cho phép bao bọc các vật liệu hoạt tính sinh học mà còn giải phóng sau đó trong một môi trường mong muốn. Kích thước lỗ rỗng, hình thái lỗ rỗng và khả năng kết nối có liên quan với nhau và ảnh hưởng đến tính thấm của chất lỏng qua hydrogel.

4. KẾT LUẬN

Hydrogel CTS/PAA liên kết ngang bằng glutaraldehyde (GLA) đã được tổng hợp thành công với tính chất phụ thuộc đồng thời vào tỉ lệ CTS:PAA và hàm lượng GLA. Trong đó, tỉ lệ CTS:PAA = 1:2 cho độ trương nở cực đại (~1000%), phản ánh vai trò quan trọng của các nhóm –COOH từ PAA. Hàm lượng GLA 0,5% giúp tăng khả năng trương nhưng làm gel kém ổn định, trong khi GLA ≥ 1% tạo mạng lưới bền vững, không tan trong các môi trường khảo sát. Mẫu ở tỉ lệ CTS1/PAA2/GLA1 được xác định là tối ưu, cân bằng

giữa khả năng hút nước và độ bền hóa học. Phân tích FTIR, TGA và SEM xác nhận sự hình thành mạng lưới hydrogel có liên kết Schiff base, cấu trúc xốp đồng đều và độ ổn định nhiệt cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Melro F., Antunes E., da Silva F. E., Cruz G.J., Ramos I., Carvalho P.E. - Chitosan films in food applications. Tuning film properties by changing acidic dissolution conditions, Polymers (Basel)., **23** (1) (2021)1-12, doi: 10.3390/polym13010001.
2. Machado B. R. - Bactericidal pectin/chitosan/glycerol films for food pack coatings: A critical viewpoint, Int. J. Mol. Sci., **21** (22) (2020) 1-19, doi: 10.3390/ijms21228663.
3. Sigaeva N. N., Vil'danova R. R., Sultanbaev A. V., and Ivanov S. P. - Synthesis and Properties of Chitosan- and Pectin-Based Hydrogels, Colloid J., **82** (3) (2020) 311-323, doi: 10.1134/S1061933X20030114.
4. Mulla M. Z., Ahmed J., Vahora A., and Pathania S. - Effect of pectin incorporation on characteristics of chitosan based edible films, J. Food Meas. Charact., **17** (6) (2023), 5569–5581, doi: 10.1007/s11694-023-02047-8.
5. Trịnh Đức Công, Nguyễn Thị Thức, Đỗ Trường Thiện, Trần Thị Ý Nhi, Phạm Thị Bích Hạnh, Lê Quang Tuấn, Lê Thị Thanh Hà, Lại Thị Thúy, Nguyễn Thế Hữu. - Tổng hợp và đặc tính của hydrogel poly (vinyl photphinic acid)-chitosan trong sự có mặt của tetraethylene glycoldimethacrylate, Journal of Science & Technology, Vol. 57 - special (nov 2021), p-issn 1859-3585 e-ISSN 2615-9619.
6. J. Brady, T. Du¨rig, P.I. Lee and J.-X. Li, "Chapter 7 - Polymer Properties and Characterization, Developing Solid Oral Dosage Forms (Second Edition), Pharmaceutical Theory and Practice, Elsevier Inc (2017) 181-223.
7. A. Kausar . - Poly(acrylic acid) nanocomposites: Design of advanced materials, Journal of Plastic Film & Sheeting **37**(4) (2020) 1-20.
8. Dai, J., Yan, H., Yang, H., & Cheng, R. - Simple method for preparation of chitosan/poly(acrylic acid) blending hydrogel beads and adsorption of copper(II) from aqueous solutions, Chemical Engineering Journal, **165** (1) (2010) 240-249.
9. N. Li, R.B. Bai. - Highly enhanced adsorption of lead ions on chitosan gran-ules functionalized with Poly(acrylic acid), Ind. Eng. Chem. Res. **45** (2006) 7897-7904.
10. X.H. Wang, Y. Zheng, A.Q. Wang. - Fast removal of copper ions from aqueous solu-tion by chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgite composites, J. Hazard. Mater. **168** (2009) 970-977.

Preparation and characterization of glutaraldehyde-crosslinked chitosan/poly(acrylic acid) hydrogel

Abstract. This study reports the preparation and structural characterization of a chitosan (CTS)/poly(acrylic acid) (PAA) hydrogel crosslinked with glutaraldehyde (GLA). Hydrogels were obtained by blending 1% CTS and 1% PAA solutions at different ratios (1:1, 1:2, and 2:1), followed by chemical crosslinking with GLA at concentrations ranging from 0.5% to 2%. The effects of CTS/PAA ratio, GLA concentration, and pH on swelling, solubility, and stability were systematically investigated. Increasing GLA concentration reduced swelling capacity but enhanced network stability. The CTS/PAA ratio of 1:2, combined with 1% GLA, provided the best balance, exhibiting high swelling while maintaining structural integrity. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the formation of Schiff base linkages between $–NH_2$ groups of chitosan and –CHO groups of glutaraldehyde. Scanning electron microscopy (SEM) revealed a uniform porous morphology, and thermogravimetric analysis (TGA) demonstrated good thermal stability. These results suggest that CTS/PAA/GLA hydrogels are promising candidates for agricultural applications, including controlled-release carriers, moisture-retaining agents, and nutrient delivery systems.

Keywords: Chitosan, poly(acrylic acid), glutaraldehyde, hydrogel, crosslinking.

DOI: 10.15625/vap.2025.0162

Nghiên cứu tính chất cơ lý và khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại của lớp phủ trên cơ sở nhựa epoxy và tannin mimosa acyl hóa

Đỗ Trúc Vy[1], Nguyễn Tuấn Anh[1,*], Nguyễn Thiên Vương[1], Lê Thị Mát[1], Vũ Xuân Minh[1], Lê Văn Huân[2], Nguyễn Thế Hữu[2]

[1]*Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

[2]*Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*

[*]Emails: *ntanh@ims.vast.ac.vn, ntanh2007@gmail.com*

1. MỞ ĐẦU

Lớp phủ hữu cơ bảo vệ và chất ức chế ăn mòn là những phương pháp được sử dụng phổ biến để bảo vệ chống ăn mòn kim loại. Trong khi chất ức chế ăn mòn được đưa vào môi trường ăn mòn để làm giảm quá trình ăn mòn diễn ra trên bề mặt kim loại thì các lớp phủ được sử dụng để cách ly bề mặt kim loại khỏi môi trường/các tác nhân gây ăn mòn. Để nâng cao hiệu quả bảo vệ và thời gian bảo vệ thì người ta đã cố gắng kết hợp hai phương pháp này thông qua việc đưa các chất ức chế ăn mòn vào trong lớp phủ bào vệ. Trong các ứng dụng thực tế ở phạm vi rộng, theo hướng này, xu thế nghiên cứu hiện nay là tìm kiếm các chất ức chế ăn mòn xanh (thân thiện môi trường) có hiệu quả bảo vệ cao để thay thế các chất ức chế độc hại với môi trường.

Các chất ức chế ăn mòn xanh trên cơ sở các hợp chất tự nhiên đã được nghiên cứu và thu được những kết quả có giá trị khi sử dụng độc lập hay kết hợp với các chất ức chế truyền thống khác. Tuy nhiên những nghiên cứu này chỉ được tiến hành áp dụng để bảo vệ chống ăn mòn kim loại trong môi trường axit, khi đó có quá trình hòa tan kim loại từ bề mặt và tiếp đến là quá trình tạo phức với chất ức chế để hình thành lớp bảo vệ trên bề mặt kim loại. Việc kết hợp/bổ sung các chất ức chế xanh vào trong lớp phủ hữu cơ bảo vệ có thể bảo vệ hiệu quả kim loại không chỉ trong môi trường có tính axit mà còn cả trong môi trường trung tính hay bazơ.

Các chất ức chế khi đưa vào trong lớp phủ hữu cơ có thể được tiến hành theo 2 cách, hoặc gắn vào hệ mang, hoặc đưa trực tiếp ở dạng phụ gia. Để đưa trực tiếp các chất ức chế xanh vào trong lớp phủ hữu cơ thì cần phải biến tính các chất ức chế để tăng tính tương hợp nhằm phân tán tốt trong mạng lưới lớp phủ hữu cơ, nhất là các lớp phủ hữu cơ gốc dung môi, với các chất ức chế xanh tách chiết từ thực vật. Trong số các chất ức chế xanh thì tannin là chất được tập trung nhiên cứu nhiều nhất để bảo vệ chống ăn mòn cho sắt/thép [1-3], nhôm [4, 5], đồng [4, 5] và các hợp kim của chúng. Với sắt và thép, tannin được xem là có thể đóng vai trò như chất biến đổi gỉ sắt (iron rust converters). Sau khi tannin phản ứng với gỉ sắt thì hình thành lớp phủ chứa hợp chất phức bền vững có khả năng chống ăn mòn kim loại được hình thành trên bề mặt sắt/thép [8]. Như các tác giả khác đã công bố thì thành phần chính của lớp bảo vệ này là phức ferric tannate (ferric tannate complex), được tạo ra bởi phản ứng tạo phức của các phần từ polyphenol (polyphenolics moiety) (trong hợp chất tannin) với các oxit sắt/ hydroxit sắt (trong gỉ sắt) [8]. Khả năng ức chế chống ăn mòn cho thép của tannin được quy cho việc hình thành các phức chất vòng càng (chelate) với Fe^{3+} tại các vùng anôt [9, 10]. Theo hướng nghiên cứu lý thuyết thì các tác giả khác cũng cống bố về khả năng chức chế ăn mòn cho thép của tannin [11, 12].

Mặc dù đã có nhiều nghiên cứu về việc sử dụng trực tiếp tannin làm chất ức chế ăn mòn cho kim loại trong môi trường xâm thực, tuy nhiên rất ít nghiên cứu được tiến hành cho các lớp phủ bảo vệ chứa tannin. Gần đây chúng tôi đã chế tạo thành công lớp phủ trên cơ sở acrylic polyurethane chứa tannin acyl hóa để ứng dụng kháng vi khuẩn [13]. Do khả năng phân tán kém của tannin mimosa trong nền nhựa, cần tiến hành acyl hóa để cải thiện tính tương thích, khả năng phân tán của nó trong nhựa, từ đó tăng hiệu quả chống ăn mòn của lớp phủ. Nghiên cứu này tập trung vào ảnh hưởng của tannin acyl hóa với cơ tính và khả năng chống ăn

mòn cho thép của lớp phủ epoxy. Trước khi phân tán vào nhựa epoxy, mimosa tannin được acyl hóa với lauryl clorua và xúc tác pyridine trong dung môi *n*-hexan.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Tannin mimosa (72%), lauroyl chloride (61%), pyridine (99,8%), *n*-hexan và ethanol (99%) được mua từ các hãng hóa chất Weibull Black và Sigma-aldrich. Nhựa epoxy DER 671X75 có đương lượng epoxy (EEW) 430-480 g/eq, hàm lượng nhóm epoxy 9-10 %, độ nhớt ở 25 ^{o}C là 7500-11500 mPa.s, hàm lượng rắn 74-76 %, khối lượng riêng ở 25 ^{o}C là 1,09 g/cm^3. Chất đóng rắn polyamide Epicure 3125 (Hexion) có chỉ số amin 330-360 mg KOH/g, đương lượng amin (AHEW) 127 g/eq, độ nhớt ở 40 ^{o}C là 8000-12000 cP. Các dung môi khác như toluene, xylene được mua từ hãng Xilong, Trung Quốc.

2.2. Phương pháp chế tạo mẫu

2.2.1. Quy trình biến tính tannin mimosa

Quy trình tổng hợp tannin mimosa acyl hóa theo phương pháp đã trình bày trong công bố trước đây [13] gồm các bước như sau:

Bước 1: Chuẩn bị 1 g tannin cho vào bình cầu, sau đó cho 60 mL dung môi 1,4 dioxane vào và khuấy trong 30 phút.

Bước 2: Cho 5% pyridine (so với tannin) vào trong hệ phản ứng, sau 30 phút nhỏ từ từ lauryl clorua vào, lắp hệ có sinh hàn hồi lưu.

Bước 3: Nâng nhiệt độ của hệ lên 65 ^{o}C và giữ trong 60 phút.

Bước 4: Sau đó cho bình vào nước đá để hạ nhiệt độ xuống 0 ^{o}C.

Bước 5: Ly tâm dung dịch sản phẩm với dung môi *n*-hexan, tốc độ 6000 vòng/phút thu lấy phần lắng. Sấy khô sản phẩm ở 80 ^{o}C trong 12 giờ thu được tannin acyl hóa.

2.2.2. Quy trình chế tạo lớp phủ trên cơ sở nhựa epoxy và tannin mimosa acyl hóa

Bảng 1. Tỉ lệ thành phần các mẫu sơn

STT	% tannin	Nhựa X75(g)	Đóng rắn (g)	Tannin (g)	Toluene (g)	Xylene (g)
1	0	3	1,30	0	0,48	0,48
2	1	3	1,30	0,03	0,49	0,49
3	2	3	1,30	0,06	0,51	0,51
4	4	3	1,30	0,12	0,54	0,54

Hàm lượng tannin sử dụng là: 1%, 2%, và 4% so với tổng khối lượng nhựa rắn (bao gồm tổng phần rắn của nhựa epoxy và chất đóng rắn). Hỗn hợp dung môi toluene và xylene được thêm vào với tỉ lệ khối lượng 1:1 sao cho thu được mẫu có hàm lượng phần rắn là 60 %. Nhựa epoxy der 671-X75 và chất đóng rắn polyamide Epicure 3125 được trộn với nhau theo tỉ lệ 2,3/1 (theo hướng dẫn của nhà cung cấp). Tỉ lệ thành phần các mẫu sơn trình bày trên Bảng 1.

Để tạo các mẫu theo các tỉ lệ khác nhau ta thực hiện các bước sau:

Bước 1: Chuẩn bị nhựa epoxy X75, dung môi và bột tannin biến tính và không biến tính theo tỉ lệ như bảng trên cho vào các lọ thủy tinh, tiến hành rung siêu âm 10 lần (10 phút/lần), sau đó tiếp tục phân tán các hạt tannin biến tính và không biến tính vào trong dung môi và nhựa epoxy, bằng khuấy cơ học ở tốc độ 800 vòng/phút trong thời gian 3 giờ.

Bước 2: Tiếp tục thêm chất đóng rắn theo tỉ lệ ở bảng trên, khuấy đều hỗn hợp trên ta thu được mẫu chứa nhựa epoxy và tannin mimosa biến tính, không biến tính với những tỉ lệ khác nhau.

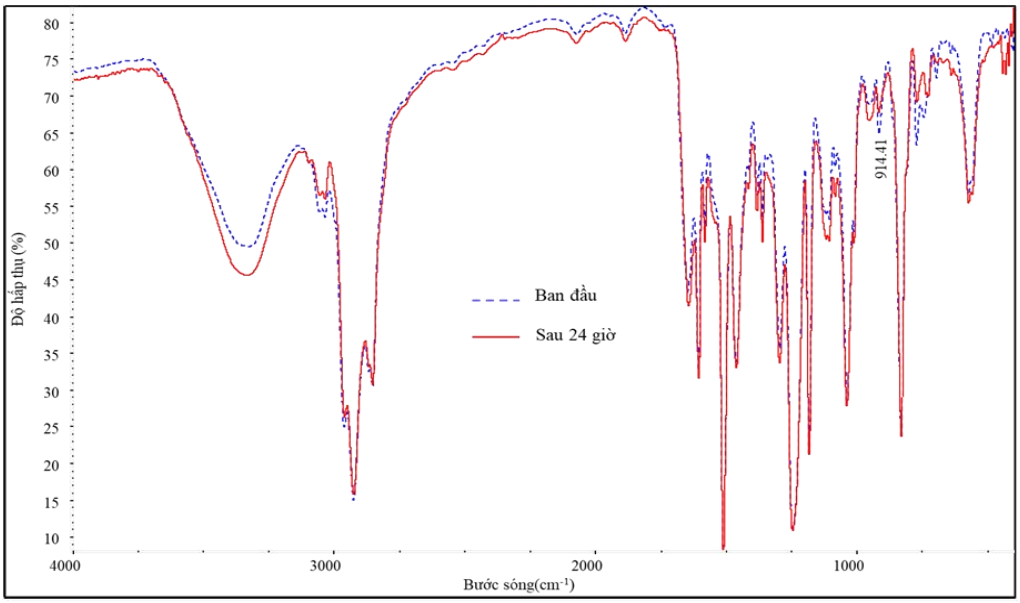
Bước 3: Hệ nhựa vừa được khuấy sẽ được đem đi tạo màng thiết bị gạt mẫu ERICHSEN MODEL 360 trên các vật liệu khác nhau khác nhau: tấm kính thủy tinh, tấm thép CT3 (Cộng hòa Liên bang Nga, GOST 380-94), tấm Teflon ta sử dụng thiết bị gạt chiều dày ERICHSEN MODEL 360 với chiều dày ướt là 60 µm theo tiêu chuẩn của phương pháp phân tích thử nghiệm.

2.2.3. Phương pháp phân tích đánh giá

Để nghiên cứu ảnh hưởng của tannin tới quá trình khâu mạch của hệ nhựa epoxy, phổ hồng ngoại (NICOLETIS10, Thermo Scientific, USA) của lớp phủ được đo trước và sau 24 giờ phản ứng khâu mạch. Trong nghiên cứu các tính chất cơ lý, độ bám dính của lớp phủ được đánh giá bằng cách sử dụng dụng cụ cắt Elcometer Cross Hatch Cutter (Anh) theo tiêu chuẩn ISO 2409, khi đó độ bám dính đã được phân loại từ mức 0 (độ bám dính tốt nhất) đến mức 5 (độ bám dính kém nhất). Độ bền va đập của lớp phủ được xác định trên dụng cụ Impact Tester (Model 304, Erichsen, Đức), theo tiêu chuẩn ISO 6272. Để đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại thì phương pháp thử nghiệm mù muối được sử dụng nghiên cứu. Các mẫu sơn sau khi chế tạo được đặt nghiêng theo góc 45^{o} trong tủ Q-FOG, nhiệt độ trong buồng phun mù muối là 35 ^{o}C, theo tiêu chuẩn thử nghiệm ASTM B-117 với dung dịch 5% NaCl. Trước khi thử nghiệm, các mẫu sơn phủ được tạo vết xước bằng dao tiêu chuẩn theo ISO 17872, với chiều rộng vết cắt khoảng 110 µm, để mô phỏng hư hỏng bề mặt màng sơn.

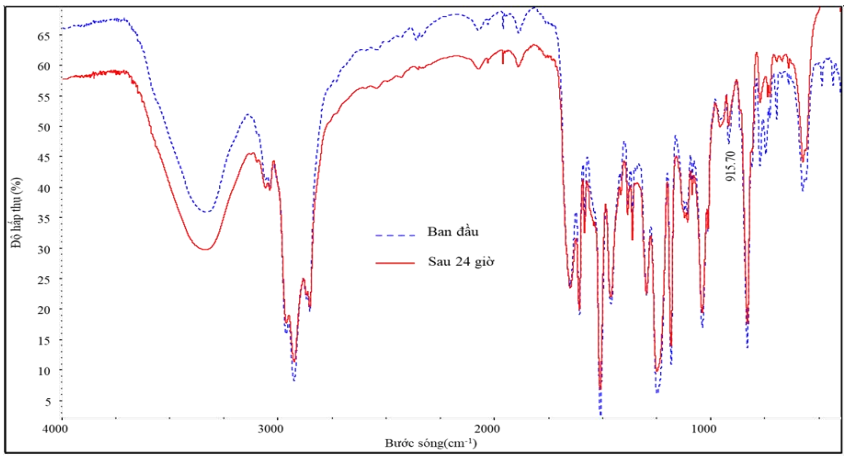
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của quá trình biến tính tannin tới khả năng khâu mạch của lớp phủ epoxy

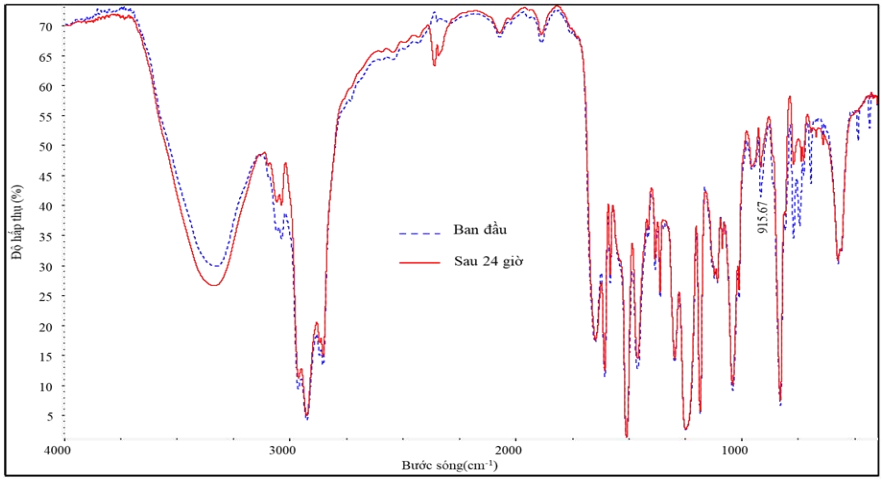


Hình 1. Phổ hồng ngoại của lớp phủ epoxy (EP) thời điểm ban đầu và sau 24 giờ khâu mạch

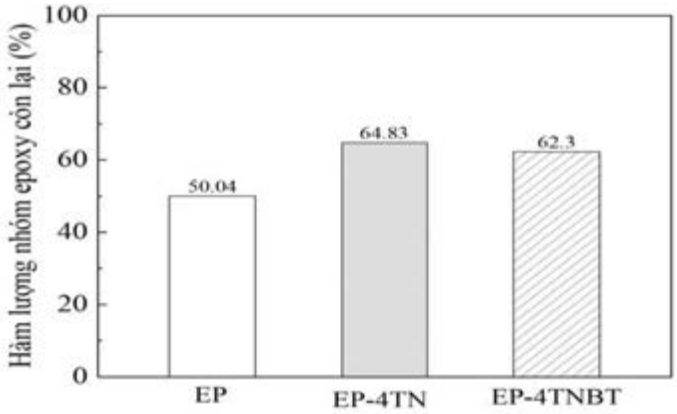
Để nghiên cứu ảnh hưởng của tannin tới quá trình khâu mạch của hệ nhựa epoxy, phổ hồng ngoại FTIR của lớp phủ được đo trước và sau 24 giờ phản ứng khâu mạch. Hình 1-3 lần lượt là phổ hồng ngoại của mẫu nhựa epoxy (EP), chứa 4% hạt tannin (EP-4%TN) và chứa 4% hạt tannin biến tính (EP-4%TNBT) thời điểm ban đầu và sau 24 giờ khâu mạch. Quan sát trên các Hình 1-3 đều nhận thấy rằng đỉnh hấp thụ ở khoảng 917 cm^{-1} tương ứng với nhóm epoxy ở trong nhựa có xu hướng giảm sau 24 giờ phản ứng khâu mạch. Dựa vào phương pháp nội chuẩn để tính toán được hàm lượng epoxy còn lại trong mẫu. Kết quả được mô tả như trong Hình 4.



Hình 2. Phổ hồng ngoại của lớp phủ epoxy chứa 4% hạt tannin (EP-4%TN) thời điểm ban đầu và sau 24 giờ khâu mạch



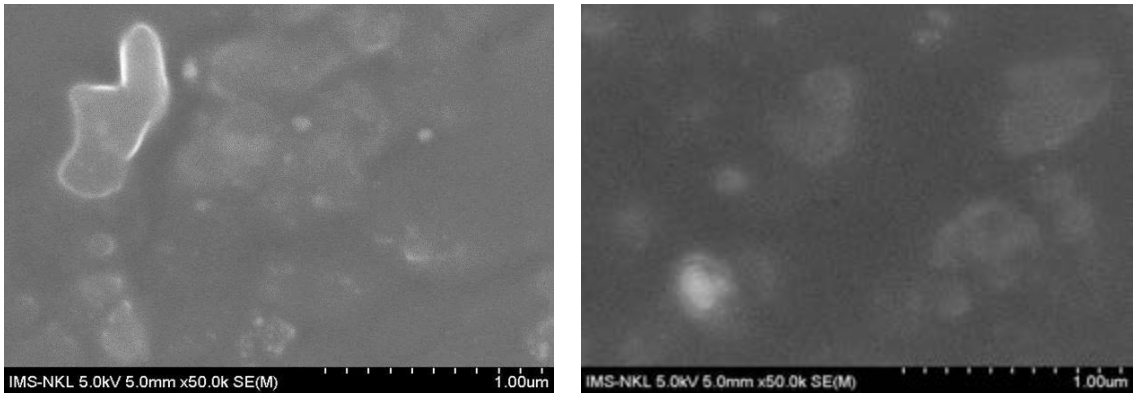
Hình 3. Phổ hồng ngoại của lớp phủ epoxy chứa 4% hạt tannin biến tính (EP-4%TNBT) thời điểm ban đầu và sau 24 giờ khâu mạch



Hình 4. Hàm lượng nhóm epoxy còn lại của các lớp phủ (EP), (EP-4%TN) và (EP-4%TNBT) sau 24 giờ phản ứng khâu mạch

Từ kết quả thấy rằng sau 24 giờ phản ứng khâu mạch diễn ra thì hàm lượng epoxy trong các hệ nhựa đều có xu hướng giảm. Tuy nhiên, khi có mặt của tannin và tannin biến tính thì hàm lượng nhóm epoxy còn lại cao hơn so với lớp phủ không chứa hạt; cụ thể lần lượt là 64,83%, 62,3% và 50,04%. Như vậy, hiệu quả khâu mạch của các lớp phủ chứa tannin và tannin biến tính đều thấp hơn so với lớp phủ không chứa hạt, có thể giải thích rằng sự có mặt của tannin trong lớp phủ đã cản trở một phần khâu mạch của lớp phủ nên làm

cản trở quá trình chuyển hóa. Nhưng hạt tannin sau khi được biến tính nên dễ dàng phân tán trong hệ nền nhựa hơn so với tannin ban đầu (Hình 5) nên giảm bớt được sự cản trở phản ứng khâu mạch của lớp phủ, vì thế hàm lượng epoxy còn lại của lớp phủ (EP-4%TNBT) thấp hơn so với lớp phủ (EP-4%TN).



a) b)

Hình 5. Ảnh FESEM của các lớp phủ: a) Epoxy chứa tannin chưa biến tính (EP-4%TN) và b) Epoxy chứa tannin đã biến tính (EP-4%TNBT). Độ phóng đại 50000 lần

3.2. Ảnh hưởng của tannin biến tính tới cơ tính của lớp phủ epoxy

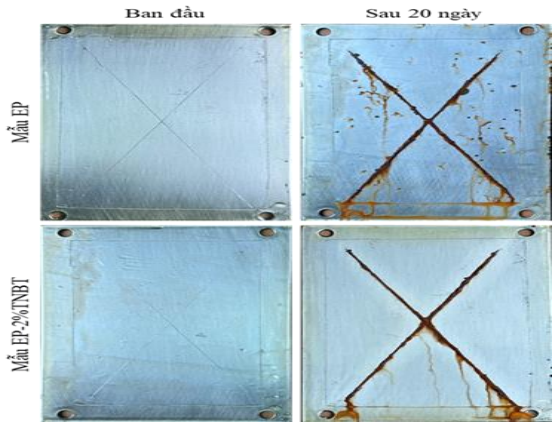
Bảng 2. Một số tính chất cơ lý của lớp phủ

STT	Tính chất cơ lý	Hàm lượng tannin biến tính trong lớp phủ, %			
		0	1	2	4
1	Độ cứng tương đối	0,84±0,02	0,82±0,02	0,79±0,02	0,72±0,02
2	Độ bền va đập, Kg.cm	195±5	190±5	195 ± 5	185±5
3	Độ mài mòn cát rơi (lit/mil)	245,1±10	229,6±10	212,5±10	185,4±10
4	Độ bám dính, điểm	0	0	0	1

Một số nghiên cứu tính chất cơ lý của lớp phủ được tiến hành trên lớp phủ (EP và lớp phủ chứa hạt tannin biến tính (EP-TNBT) ở các tỉ lệ khác nhau, kết quả được thể hiện ở Bảng 2. Từ Bảng 2 cho thấy khi thêm từ 0 - 4% tannin biến tính vào nền polyme epoxy, các tính chất cơ lý của màng sơn đều giảm nhẹ. Cụ thể là, độ bám dính từ ở mức điểm 0 giảm xuống ở mức điểm 1; độ bền va đập giảm từ 195 Kg.cm xuống 185 Kg.cm; và độ mài mòn cát rơi giảm từ 245 lit/mil xuống 185 lit/mil. Để so sánh giữa các hàm lượng khác nhau thì khi hàm lượng tannin biến tính tăng đến 2% thì các tính chất cơ lý của màng chỉ giảm nhẹ. Nguyên nhân là do bản chất của tannin mimosa biến tính mềm tính chất cơ lý kém, do đó làm giảm tính chất cơ lý của màng đặc biệt ở hàm lượng quá cao (> 2%) có thể xảy ra hiện tượng tương tác pha kém dẫn đến cấu trúc của màng kém chặc chẽ vì vậy tính chất cơ lý của màng sơn epoxy có xu hướng giảm mạnh. Trong phần nghiên cứu tiếp theo chúng tôi sử dụng tỉ lệ 2% hạt tannin biến tính để nghiên cứu khả năng chống ăn mòn cho thép của lớp phủ epoxy chứa tannin.

3.3. Ảnh hưởng của tannin tới khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho thép của lớp phủ epoxy

Trong phần này chúng tôi nghiên cứu độ bền mù muối trên nền thép được phủ bởi lớp phủ epoxy có chứa hay không chứa tannin biến tính. Hình 6 là kết quả thử nghiệm mù muối của lớp phủ epoxy không chứa và chứa 2% hạt tannin biến tính ban đầu và sau 20 ngày thử nghiệm. Từ hình 6 có thể thấy, sau 20 ngày thử nghiệm phun mù muối lớp phủ không chứa hạt tannin biến tính (EP) thì vết rạch bị phá hủy mạnh hơn và xuất hiện một số điểm gỉ trên bề mặt mẫu. Còn đối với mẫu màng sơn chứa 2% hạt tannin biến tính (EP-%TNBT) thì vết rạch bị ăn mòn ít hơn và không thấy xuất hiện điểm gỉ trên bề mặt. Như vậy, chứng tỏ việc bổ sung 2% hạt tannin biến tính vào công thức lớp phủ đã làm tăng cường khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 của màng sơn epoxy.



Hình 6. Lớp phủ không chứa và chứa 2% hạt tannin mimosa biến tính ban đầu và sau 20 ngày thử nghiệm mù muối

4. KẾT LUẬN

Các kết quả chính thu được trong nghiên cứu này bao gồm:

✓ Đã nghiên cứu chế tạo thành công lớp phủ trên cơ sở nhựa epoxy kết hợp với tannin acyl hóa, với hàm lượng tannin từ 0-4%. Tannin mimosa đã phân tán tốt trong dung dịch nhựa epoxy X75, khắc phục hiện tượng kết tụ, vón cục xảy ra khi tannin chưa biến tính.

✓ Nghiên cứu quá trình đóng rắn bằng phương pháp phổ hồng ngoại FT-IR cho thấy sự có mặt của các hạt tannin (cả tannin chưa biến tính và biến tính) có tác động đến động học phản ứng khâu mạch, làm giảm hiệu suất chuyển hóa nhóm epoxy so với mẫu đối chứng không chứa hạt. Tuy nhiên, mẫu chứa TNBT thể hiện mức độ ảnh hưởng ít hơn so với mẫu chứa tannin chưa biến tính, chứng tỏ khả năng tương thích tốt hơn của TNBT với hệ nền polymer, dẫn đến sự phân tán tốt hơn và ít cản trở phản ứng đóng rắn. Tannin mimosa acyl hóa phân tán đều trong nền nhựa, không gây khuyết tật.

✓ Việc bổ sung TNBT đã ảnh hưởng đến các tính chất cơ lý của lớp phủ. Khi hàm lượng TNBT tăng từ 0% lên 4%, các tính chất như độ cứng tương đối, độ bền va đập và độ bền mài mòn cát rơi có xu hướng giảm nhẹ. Nguyên nhân được cho là do bản chất của tannin biến tính có module đàn hồi thấp hơn so với nền epoxy đã đóng rắn. Tuy nhiên, ở hàm lượng 2%, sự suy giảm này là không đáng kể, kết quả thử nghiệm mù muối cho thấy rằng lớp phủ chứa 2% hạt tannin biến tính có khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 tốt hơn nhiều lớp phủ không chứa hạt. Sau 20 ngày thử nghiệm phun mù muối, mẫu màng sơn chứa 2% hạt tannin biến tính (EP-%TNBT) thì vết rạch bị ăn mòn ít và không thấy xuất hiện điểm gỉ trên bề mặt trong lớp phủ không chứa hạt tannin biến tính (EP) thì vết rạch bị phá hủy mạnh hơn và xuất hiện một số điểm gỉ trên bề mặt mẫu.

Dựa vào những kết quả trên thì hệ lớp phủ này rất có tiềm năng trong ứng dụng làm sơn phủ bảo vệ chống ăn mòn kim loại.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi Chương trình hỗ trợ hoạt động nghiên cứu khoa học cho nghiên cứu viên cao cấp (Mã số: NVCC13.01/25-25).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Martinez S., Štern I. - Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions. J. Appl. Electrochem. **31** (2001) 973-978. https://doi.org/10.1023/A:1017989510605.
2. Agbaffa E. B., Akintemi E. O., Uduak E. A., Oyeneyin O. E. - Corrosion inhibition potential of the methanolic crude extract of Mimosa pudica leaves for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by weight loss method. Sci. Lett. **15**(1) (2021) 43-57. DOI: 10.24191/sl.v15i1.11791.
3. Peres R. S., Cassel E., Azambuja D. S. - Black wattle tannin as steel corrosion inhibitor. Int Sch Res Notices. **2012** (1) (2012). 937920. https://doi.org/10.5402/2012/937920.

4. Proença C.S., Serrano B., Correia J., Araújo M..EM. - Evaluation of Tannins as Potential Green Corrosion Inhibitors of Aluminium Alloy Used in Aeronautical Industry. Metals. **12** (3) (2022) 508. https://doi.org/10.3390/met12030508.
5. Nardeli J. V., Fugivara C. S., Taryba M., Pinto E. R., Montemor M. F., Benedetti A. V. - Tannin: A natural corrosion inhibitor for aluminum alloys. Prog. Org. Coat. **135** (2019) 368-381. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.035.
6. Agi A., Junin R., Rasol M., Gbadamosi A., Gunaji R. -Treated Rhizophora mucronata tannin as a corrosion inhibitor in chloride solution. PLoS One, **13** (8) (2018) e0200595. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0200595.
7. Gerengi H., Schaefer K., Sahin H. I. - Corrosion-inhibiting effect of Mimosa extract on brass-MM55 corrosion in 0.5 M H_2SO_4 acidic media. J. Ind. Eng. Chem. **18** (6) (2012). 2204-2210. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.06.019.
8. Rahim A. A., Rocca E., Steinmetz J., Kassim M. J., Adnan R., Ibrahim M. S. - Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. Corros. Sci. **49**(2) (2007) 402-417. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.013.
9. Qian B., Hou B., Zheng M. - The inhibition effect of tannic acid on mild steel corrosion in seawater wet/dry cyclic conditions Corros. Sci., **72** (2013) 1-9. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.040.
10. Matamala G., Smeltzer W., Droguett G. - Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark, Corros. Sci., **42** (2000) 1351-1362. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00137-7.
11. Martinez S. - Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms, Mater. Chem. Phys. **77** (2002) 97-102. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00569-7.
12. Martinez S., Štagljar I. -Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibition efficiency of chestnut tannin in acidic solutions. J. Mol. Struct.: THEOCHEM, 640(1-3) (2003) 167-174. doi:10.1016/j.theochem.2003.08.126.
13. Nguyen T. A., Hoang T. H., Do T. V., Nguyen T. V., Hanh Trinh T. M., Ha M. N.,... Tran D. L. - Producing an antibacterial acrylic polyurethane coating with acylated mimosa tannins. Pure Appl. Chem. **96**(8) (2024) 1193-1202.

Mechanical and anticorrosion properties of epoxy/acylated mimosa tannin coating

Abstract. This study focuses on the effects of acylated mimosa tannin on the mechanical properties and corrosion resistance for steel of epoxy coatings. Before dispersion into the epoxy resin, mimosa tannin was acylated with lauryl chloride and a pyridine catalyst in an *n*-hexane solvent. Mechanical property measurements indicated that when the tannin content in the epoxy coating was optimally 2%, the values for the relative hardness, impact strength, and falling sand abrasion resistance of the coating only slightly decreased. At this content, the relative hardness, impact strength, falling sand abrasion, and adhesion of the coating reached the following values: 0.79; 190 kg.cm; 212.5 lit/mil and level 0, respectively. The salt spray test results indicated that the coating containing 2% of the modified tannin particles had a significantly better ability to inhibit corrosion of CT3 steel than the pure epoxy coating.

Keywords: Tannin mimosa, epoxy coating, FTIR, corrosion, salt spray test.

DOI: 10.15625/vap.2025.0163

Ứng dụng công nghệ hoà tách thuỷ luyện chân không khép kín để thu hồi kim loại quý và xử lý khí thải axit

Nguyễn Đức Lương[1,3*], Huỳnh Kim Hổ[3], Huỳnh Thuận Hiếu[3], Nguyễn Như Ý[2]

[1]*Viện Nghiên cứu Tăng trưởng xanh, Học viện Nông nghiệp Việt Nam*

[2]*Khoa Tài nguyên và Môi trường, Học viện Nông nghiệp Việt Nam*

[3]*Công ty TNHH Hiếu Thảo Golden, xã Yên Thường, Gia Lâm, Hà Nội.*

[*]Emails: *ndluong3399@gmail.com*

1. MỞ ĐẦU

Kim loại quý như vàng (Au), bạc (Ag), platin (Pt) và paladi (Pd) là những nguyên tố có giá trị kinh tế và kỹ thuật cao, đóng vai trò thiết yếu trong các lĩnh vực điện tử, xúc tác, trang sức, và luyện kim [1], [2]. Trong bối cảnh nguồn tài nguyên sơ cấp ngày càng cạn kiệt, việc thu hồi kim loại quý từ các nguồn thứ cấp như rác thải điện tử, bùn thải công nghiệp, hợp kim phế liệu đang trở thành xu hướng tất yếu nhằm hướng đến phát triển bền vững [3], [4].

Công nghệ thu hồi kim loại quý hiện hành chủ yếu dựa trên các phương pháp hoà tách thuỷ luyện sử dụng axit mạnh (HNO_3, HCl) hoặc dung dịch cường toan. Tuy nhiên, các hệ thống hiện nay thường chỉ được thiết kế chuyên biệt cho từng loại sản phẩm hoặc khối lượng xử lý cố định, hạn chế khả năng linh hoạt trong sản xuất thực tế [5]. Hơn nữa, quá trình hoà tan và kết tủa kim loại quý phát sinh khí thải có tính axit (NO, NO_2, SO_2,…), nếu không được xử lý hiệu quả sẽ gây ô nhiễm môi trường không khí và ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe người lao động [6], [7].

Các giải pháp xử lý khí thải phổ biến như biofilter, bio-scrubber, wet-scrubber, tháp hấp phụ than hoạt tính hoặc trung hòa bằng dung dịch kiềm (NaOH) tuy đạt hiệu quả nhất định nhưng thường yêu cầu diện tích lớn, hệ thống phức tạp, tiêu hao năng lượng và hóa chất cao, đồng thời không đảm bảo xử lý triệt để [8], [9]. Một số công nghệ tiên tiến nước ngoài (Mỹ, Đức, Nhật Bản) có hiệu suất cao nhưng chi phí đầu tư lớn và không phù hợp với quy mô của phần lớn doanh nghiệp vừa và nhỏ tại Việt Nam [10].

Trước thực tế đó, giải pháp hữu ích dựa trên hệ thống thiết bị hoà tách phân tích thuỷ luyện tinh luyện kim loại quý kết hợp xử lý khí thải bằng công nghệ hút chân không – tái sinh axit đã được nghiên cứu và phát triển. Công nghệ này không những cho phép xử lý linh hoạt đa dạng chủng loại nguyên liệu, khối lượng dao động từ 10 g đến 50 kg mỗi chu kỳ mà còn tích hợp khả năng tái sinh axit (HNO_3, H_2SO_4) từ khí thải và trung hoà phần dư thành dung dịch muối pH ≈ 7, giảm thiểu hoàn toàn phát tán khí độc ra môi trường.

Ngoài hiệu suất thu hồi kim loại quý đạt độ tinh khiết cao và tổn thất ở mức thấp, hệ thống này còn nổi bật ở thiết kế gọn nhẹ, hoạt động liên tục, không gây tiếng ồn, sử dụng vật liệu phi kim chống ăn mòn, tiết kiệm năng lượng – phù hợp với xu thế công nghệ hoá học xanh và sản xuất sạch hơn (Cleaner Production) [11], [12].

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Mẫu hợp kim thử nghiệm được lấy từ phế liệu điện tử thu hồi từ bảng mạch in (PCB) và linh kiện điện tử đã qua sử dụng, chứa chủ yếu Au, Ag, Cu, Pd, Pt và toàn bộ hệ thống thiết bị máy hòa tách thủy luyện ứng dụng công nghệ chân không được chế tạo từ vật liệu phi kim loại có tính bền hóa cao. Cụ thể:

- Nhựa công nghệ PPR: dùng làm thân thiết bị Octola, bình chia axit, ống dẫn dung dịch và khí thải, thùng chứa hóa chất, phễu hút chân không, và các bộ phận kết cấu chịu lực và ăn mòn.

- Gioăng Oring Viton FKM: lót các khớp nối và van khóa, đảm bảo độ kín và khả năng chống ăn mòn hóa học ở môi trường axit – kiềm đậm đặc và nhiệt độ cao.

- Titan: sử dụng cho thanh nhiệt và ống sinh hàn trong các thiết bị gia nhiệt và làm lạnh.

- Thép không gỉ phủ nhựa (chống ăn mòn): sử dụng cục bộ trong một số chi tiết nâng đỡ hoặc khung máy.

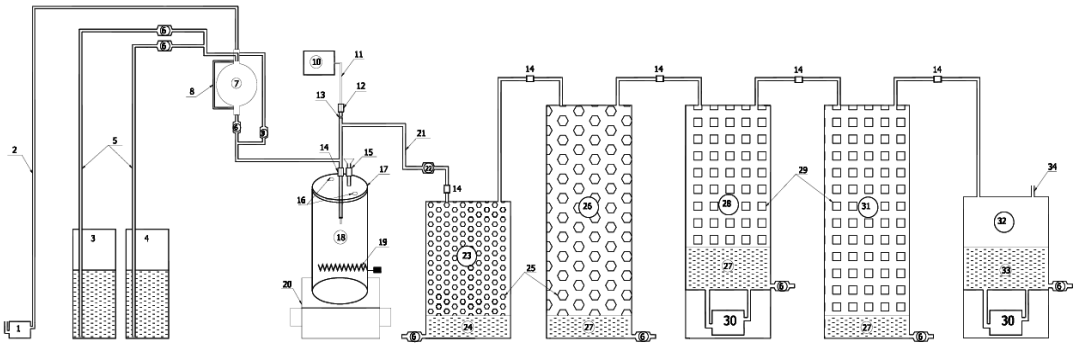
Hệ thống không sử dụng vật liệu kim loại thông thường nhằm loại bỏ hoàn toàn nguy cơ ăn mòn điện hóa trong môi trường axit – kiềm khắc nghiệt.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp thiết kế hệ thống thử nghiệm

Hệ thống sử dụng công nghệ hoà tách thuỷ luyện kết hợp chân không sử dụng lực hút chân không để thực hiện quá trình hoà tách – thuỷ luyện kim loại trong môi trường kín, không dùng động cơ gây ồn, không cần đặt trong tủ hút khí, đảm bảo an toàn cho người vận hành; đồng thời, cấu tạo phi kim và thiết kế khép kín giúp chống ăn mòn, chịu hóa chất mạnh và thu gom – tái sinh khí thải axit một cách thân thiện với môi trường.

Vật liệu cấu thành hoàn toàn phi kim loại, gồm: bình phản ứng thủy tinh chịu nhiệt Simax/Pyrex, ống dẫn nhựa PPR, gioăng Viton FKM có khả năng chịu nhiệt và kháng ăn mòn hoá chất mạnh, phù hợp với các dung dịch axit – kiềm đậm đặc [13].



Hình 1. Sơ đồ kết cấu hệ thống hoà tách thuỷ luyện chân không khép kín

Chú giải:

(1)- Máy hút chân không thuỷ lực
(2)- Ống dẫn khí hút chân không
(3)- Thùng chứa dung dịch HCl
(4)- Thùng chứa dung dịch HNO_3
(5)- Ống dẫn cấp dung dịch axit
(6)- Van mở dung dịch
(7)- Bình nhựa PPR chia và cấp axit
(8)- Ống định mức dung dịch axit
(9)- Van thông áp suất
(10)- Máy cấp oxy
(11)- Ống cấp khí oxy (vật liệu teflon)
(12)- Van cấp khí oxy
(13)- Nút thắt
(14)- Rắc co
(15)- Van cấp liệu
(16)- Kính quan sát
(17)- Nắp bồn Octocla
(18)- Bồn phản ứng Octocla
(19)- Thanh nhiệt điện trở titan
(20)- Bộ phận nâng - nghiêng bồn Octocla
(21)- Ống dẫn thoát khí axit
(22)- Van thoát khí axit
(23)- Bồn Octocla thu hồi axit cấp 1
(24,27)- Dung dịch hỗn hợp axit
(25,29)- Vật liệu mao dẫn khí axit cấp 1
(26)- Bồn Octocla thu hồi axit cấp 2
(28)- Bồn Octocla thu hồi axit cấp 3
(30)- Motor bơm cấp dung dịch
(31)- Bồn Octocla thu hồi axit cấp 4 và cân bằng áp suất
(32)- Bồn trung hoà axit
(33)- Dung dịch kiềm

Đặc biệt, khí thải axit được xử lý bằng giải pháp tái sinh và hoàn nguyên axit, không sử dụng các công nghệ truyền thống như Biofilter, Bio-Scrubber hoặc Wet-Scrubber [14], qua đó hướng đến mô hình sản xuất hoá học xanh và tuần hoàn [15].

Hệ thống thiết bị hòa tách thủy luyện kim loại quý ứng dụng công nghệ chân không (Vacuum) có kích thước tổng thể C2400 × D7200 × R1200 mm, vận hành hiệu quả với khối lượng mẫu từ 10 g đến 50 kg mỗi mẻ. Hệ thống bao gồm:

- Khung điều khiển trung tâm bằng nhựa PPR dày 15 mm (C2400 × D2400 × R1000 mm), tích hợp hộp điện tự động, bình chia axit, ống dẫn khí/dung dịch, máy cấp oxy – hơi nước và hệ van điều áp;

- Thùng chứa hóa chất bằng nhựa PPR, chứa axit, kiềm, và tác nhân kết tủa;

- Máy hút chân không kiêm bơm hóa chất công suất 2200 W (3 pha);

- Hai máy cấp O_2 và H_2O (120 W, 220 V);

- Ba bình chia dung dịch axit (PPR, 10 L mỗi bình);

- Các van điều khiển làm bằng nhựa PPR, đệm gioăng Oring Viton FKM, đảm bảo kín khít và chống ăn mòn trong môi trường axit đậm đặc và lực hút chân không.

2.2.2. Các bước tiến hành thử nghiệm

Quy trình thu hồi kim loại quý

Quá trình thu hồi kim loại quý (Vàng, Bạc, Platin, Paladi,...) được chia thành 2 giai đoạn chính: *hòa tách* và *kết tủa – thu hồi*. Cụ thể như sau:

Bước 1: Chuẩn bị mẫu và dung dịch hòa tách

- Hợp kim hỗn hợp chứa kim loại quý được rửa sạch dầu/mỡ, sấy khô.

- Chuẩn bị dung dịch hoà tách: Quá trình hoà tách sử dụng chủ yếu HCl hàng Merck (37%) và HNO_3 hàng Merck (65%) được chứa trong thùng dung dịch 30 L (3,4).

Bước 2: Thực hiện hòa tách

- Mẫu được đưa với khối lượng 21,1 kg vào bồn phản ứng Octocla nhựa PPR (70 L) (18). Sau đó axit trong bình chứa hút vào bình nhựa PPR với thể tích 10 L với tỉ lệ 3:1 (HCl: HNO_3) (7) bằng máy hút chân không thuỷ lực 1-3HP (1) qua ống dẫn (5) (kích thước ống dẫn HCl: HNO_3 theo tỉ lệ 60:20 mm) có lắp van gioăng Oring Viton FKM (9). Tiến hành gia nhiệt ở 200 ^oC trong 60 phút. Tiến hành gia nhiệt bồn phản ứng (18) có gắn thanh nhiệt điện trở Titan (19) ở 200 ^oC 60 phút , cấp khí O_2 để tăng tốc độ phản ứng bằng máy cấp (10). Trong quá trình phân tách có thể quan sát trực tiếp qua kính (16) gắn trên lắp bồn phản ứng (18).

Bước 3: Chiết tách và làm nguội

- Dung dịch hòa tách sau phản ứng sẽ được chuyển sang thùng chứa 20 L bằng PPR và được làm lạnh đến nhiệt độ phòng (~25 °C) hoặc thấp hơn (~5 °C) bằng khí N_2.

- Bã không tan (nếu có) được lọc rửa và thu gom.

Bước 4: Kết tủa kim loại quý

- Dung dịch sau hòa tách được đưa vào bình kết tủa, bổ sung chất khử/kết tủa như:

- Natri sunfit (Na_2SO_3) hoặc natri oxalat ($Na_2C_2O_4$) cho vàng. Glucose hoặc formaldehyde cho bạc.

- Kết tủa kim loại kéo dài 30 phút trong điều kiện khuấy nhẹ, kiểm soát nhiệt độ.

Bước 5: Lọc, rửa và thu hồi kim loại quý

- Kim loại kết tủa được lọc chân không, rửa bằng nước tinh khiết.

- Sau đó được sấy khô – thiêu kết – nung chảy, đúc thành thỏi kim loại tinh khiết ≥ 99,99%.

Quy trình xử lý và thu hồi khí thải axit

Trong quá trình hoà tách sẽ phát các chất khí gây độc gồm: NO, NO_2, SO_2, NOCl,... được xử lý theo hai giai đoạn: tái sinh axit và trung hòa khí dư.

Bước 1: Thu dẫn khí thải bằng chân không

Toàn bộ khí thải sinh ra trong bồn phản ứng (18) được dẫn lưu kín bằng hệ thống chân không do sự chênh lệch áp suất giữa bồn phản ứng và hệ thu hồi axit (23, 26, 31, 32).

Bước 2: Thu hồi và tận thu axit dư trong quá trình hoà tách

Khí chứa axit dẫn sang hệ thu hồi axit (23) qua ống dẫn thoát khí axit (21) và các khớp đầu nối sử dụng gioăng Oring Viton FKM có khả năng chống ăn mòn và đảm bảo hệ thống kín hoàn toàn. Tại bồn Octocla nhựa

PPR (23) kích thước 60×40 cm, hỗn hợp khí axit sẽ được ngưng tụ lại dưới đáy và dòng khí chưa được ngưng tụ hoàn toàn sẽ sang Octocla nhựa PPR kích thước 120×80 cm (26) và khí còn dư sẽ qua bồn Octocla nhựa PPR (28, 31).

Bước 3: Trung hòa khí thải dư trước khi ra ngoài môi trường

Phần khí dư (~5%) tiếp tục được dẫn đến bồn trung hòa chứa NaOH (32) ở đây tạo phản ứng trung hòa hoàn toàn: Dung dịch sau trung hòa đạt pH ≈ 7 và không còn tính ăn mòn hay độc hại.

2.2.3. Phương pháp lấy mẫu và phân tích số liệu

Để xác định độ tinh khiết của kim loại quý sau khi thu hồi nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp Cupellation nhằm hòa tách vàng bằng dung dịch axit để loại bỏ các kim loại không quý, sau đó kết tủa và nung chảy phần vàng còn lại để cân lại khối lượng. Ngoài ra, hiệu suất thu hồi (%) sau khi tạo thành phẩm được xác định theo công thức:

$$\eta = \frac{m\ Kim\ loại\ thu\ hồi}{m\ kim\ loại\ ban\ đầu}\ x\ 100$$

Mẫu khí thải được thu thập và phân tích tuân thủ theo các phương pháp được quy định trong hệ thống tiêu chuẩn quốc gia (TCVN) và hướng dẫn quốc tế. Cụ thể, khí HCl được lấy mẫu, bảo quản và phân tích theo phương pháp NIOSH Method 7907 [16]. Đối với khí HNO_3, quy trình lấy mẫu và phân tích áp dụng theo tiêu chuẩn TCVN 5971:1995 – Không khí vùng làm việc – Phương pháp xác định hàm lượng axit nitric [17]. Hai thông số khí SO_2 và NO_2 được xử lý theo TCVN 6137:2009 – Không khí vùng làm việc – Phương pháp xác định hàm lượng điôxít lưu huỳnh (SO_2) và điôxít nitơ (NO_2) [18]. Bên cạnh đó, so sánh các thông số ô nhiễm sau xử lý với QCVN 05:2013/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng không khí xung quanh [19].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá khả năng thu hồi kim loại của hệ thống hoà tách thuỷ luyện chân không khép kín

Hệ thống thiết bị hòa tách phân tích thủy luyện ứng dụng công nghệ Vacuum – hút chân không đã được phát triển nhằm tối ưu hóa hiệu quả phân tách và thu hồi các kim loại quý như vàng (Au), bạc (Ag), platin (Pt), và paladi (Pd) từ hợp kim thô thông qua các phản ứng hoá học tạo phân tách và kết tủa cụ thể: Để phân tách hợp kim thô sử dụng chủ yếu là axit nitric (HNO_3) nồng độ 30% từ lúc cấp phối liệu hợp kim và axit đến lúc kết thúc hoà tan kim loại cơ bản trong thời gian 60 phút thông qua các phản ứng hoá học như sau:

$$Au + 3HNO_3 + 4HCl \rightarrow HAuCl_4 + 3NO_2 + 3H_2O \quad (1)$$

$$3Ag + 4HNO_{3(loãng)} \rightarrow 3AgNO_3 + 2H_2O + NO \quad (2)$$

$$Ag + 2HNO_{3(đậm\ đặc)} \rightarrow AgNO_3 + H_2O + NO_2$$

$$Pt + 4HNO_3 \rightarrow Pt(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2 \quad (3)$$

$$3Pd + 8HNO_3 \rightarrow 3Pd(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO \quad (4)$$

Sau khi quá trình phân tách kết thúc chuyển bùn bột vàng (Au), bạc (Ag), platin (Pt), và paladi (Pd) từ hợp kim thô không tan sau khi lọc rửa chiết tách vào bộ phận hoà tách chọn lọc. Các dung dịch chứa muối kim loại quý sau khi chiết tách sẽ được đưa vào các phản ứng kết tủa riêng biệt để thu hồi kim loại nguyên chất. Các phản ứng kết tủa lần lượt như sau:

Dùng $NaHSO_3$ hoặc oxalat kết tủa vàng:

$$2AuCl_4^- + 3C_2O_4^{2-} \rightarrow 2Au\downarrow + 6CO_2\uparrow + 8Cl^- \quad (5)$$

Dùng glucose để kết tủa bạc:

$$2Ag^+ + C_6H_{12}O_6 + 2OH^- \rightarrow 2Ag\downarrow + C_6H_{12}O_7 + H_2O \quad (6)$$

Kết tủa Pt bằng NH_4Cl:

$$PtCl_6^{2-} + 4NH_4Cl \rightarrow (NH_4)_2PtCl_6\downarrow \text{ (muối amoni platin kết tủa);} \quad (7)$$

Pt kết tủa màu vàng cam → nung ra Pt kim loại

Tách Pd bằng HCHO hoặc $NaBH_4$ (khử):

$$PdCl_2 + 2NH_4Cl \rightarrow (NH_4)_2PdCl_4\downarrow \text{ (muối amoni paladi).} \quad (8)$$

Pd kết tủa màu xám hoặc đen → lọc, nung ra Pd kim loại

Kết quả phân tích bằng hệ thống quang phổ cao tần cảm ứng ghép nối khối phổ (ICP - MS) thực nghiệm với 50 kg hợp kim cho thấy hệ thống này đạt hiệu suất thu hồi cao với tỉ lệ chủ yếu: Vàng (90%), bạc (5%), platin (0,25%), paladi (0,25%) và còn lại các chất khác (4,5%) (Bảng 1).

Bảng 1. Kết quả phân tích hàm lượng kim loại và hiệu suất thu hồi sau quá trình hoà tách thuỷ luyện chân không (ICP–MS)

STT	Chỉ tiêu	Khối lượng (mg/kg)	Hiệu suất thu hồi (%)
1	Vàng	18,99	90
2	Bạc	1,06	5,0
3	Platin	0,05	0,25
4	Paladi	0,05	0,25

Độ tinh khiết của các kim loại quý sau giai đoạn tinh luyện được xác định bằng thiết bị phân tích huỳnh quang tia X (XRF), đạt 99,99% khối lượng, chứng tỏ sự loại bỏ gần như hoàn toàn các tạp chất nền. Các giá trị này đáp ứng và tương đương với tiêu chuẩn ASTM B562-95 đối với vàng và bạc tinh luyện, cũng như phù hợp với yêu cầu kỹ thuật quốc tế trong lĩnh vực điện tử và chế tác kim hoàn cao cấp.

Hình 2. Thiết bị ICP–MS sử dụng trong phân tích mẫu hòa tách và kết quả xác định độ tinh khiết vàng bằng phổ huỳnh quang tia X (XRF).

Đặc biệt, tỉ lệ tổn thất vật chất trong suốt quá trình hoà tách và kết tủa luôn được kiểm soát dưới 0,05%, thấp hơn rõ rệt so với mức 0,5% thường gặp ở các công nghệ nhập khẩu hiện nay, bao gồm cả các hệ thống phân kim của Đức, Ý và Nhật Bản [21-23].

Hình 3. Kết quả thu hồi vàng từ hợp kim bằng hệ thống hoà tách thuỷ luyện chân không khép kín

Một ưu điểm nổi bật của hệ thống hoà tách thuỷ luyện chân không khép kín là khả năng xử lý linh hoạt các khối lượng nguyên liệu đầu vào, từ 10 gram đến 50 kg chỉ trong một mẻ xử lý duy nhất hoặc có thể với

khối lượng lớn hơn tuỳ và thể tích, công suất của hệ thống to hay nhỏ. Trong khi đó, các thiết bị ngoại nhập hiện nay chủ yếu chỉ vận hành hiệu quả với khối lượng từ 2 - 10 kg, và không cho phép xử lý trao đổi linh hoạt giữa các chủng loại kim loại quý hay hình thái nguyên liệu khác nhau [22]. Hơn nữa, hệ thống hoà tách thuỷ luyện chân không khép kín cho phép tích hợp đồng thời nhiều phản ứng hóa học trên cùng một nền thiết bị, bao gồm cả hòa tách chọn lọc, hòa tách phân chia và kết tủa kim loại, nhờ đó rút ngắn thời gian xử lý toàn mẻ còn khoảng 30 - 60 phút, tùy theo loại hợp chất và phương pháp áp dụng (một axit hoặc hỗn hợp cường toan). Đây là một bước cải tiến quan trọng so với chu kỳ phản ứng truyền thống có thể kéo dài từ 8 - 12 giờ [21, 23].

Về mặt công nghệ, hệ thống hoà tách thuỷ luyện chân không khép kín được thiết kế hoàn toàn kín, không sử dụng quạt hút công suất lớn, không yêu cầu ống khói thoát khí lên tầng cao và cũng không phụ thuộc vào các buồng tủ hút khí cồng kềnh. Nhờ vậy, hệ thống không những giảm tiêu thụ năng lượng và tiếng ồn, mà còn đảm bảo an toàn vận hành trong môi trường đô thị hoặc nhà xưởng diện tích hạn chế.

Tổng thể, các kết quả nghiên cứu cho thấy hệ thống hoà tách thuỷ luyện chân không khép kín không chỉ đạt hiệu suất thu hồi kim loại quý cao, mà còn khắc phục được các hạn chế kỹ thuật và vận hành của các hệ thống hiện hành, qua đó mở ra tiềm năng ứng dụng thực tiễn lớn trong các cơ sở tinh luyện kim loại quý tại Việt Nam và các quốc gia đang phát triển khác.

3.2. Đánh giá khả năng thu hồi khí axit của hệ thống hoà tách thuỷ luyện chân không khép kín

Hệ thống hoà tách thuỷ luyện chân không được thiết kế dựa trên nguyên lý tạo chênh áp liên tục bằng công nghệ hút chân không, giúp thu gom triệt để các khí thải axit phát sinh trong quá trình hoà tách như NO, NO_2, NOCl, SO_2,... Một điểm nổi bật là toàn bộ hơi khí axit không thoát ra ngoài mà được dẫn lưu qua từng ngăn phản ứng kín, hoạt động như các buồng ngưng tụ, nơi xảy ra quá trình phản ứng oxy hoá và tái tạo axit.

Cụ thể, khi hệ thống vận hành, khí axit được hút liên tục từ các buồng hoà tách vào thùng thứ nhất, nơi bắt đầu quá trình tạo khí nén cục bộ thông qua dòng hút chân không. Tại đây, hỗn hợp khí gặp hơi nước và oxy cấp (bơm cấp oxy và hơi nước) đồng thời, dẫn đến phản ứng tạo HNO_3 và H_2SO_4

$$4NO + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3;$$

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$$

Các phản ứng này diễn ra trong điều kiện kiểm soát chặt chẽ nhiệt độ, áp suất và tỉ lệ cấp oxy/nước, đảm bảo hiệu suất cao và không để khí axit phát tán ra môi trường. Hiệu suất thu hồi được đánh giá tương đương hoặc cao hơn so với các mô hình xử lý của Hennebel et al. (2015) trong tạp chí Chemical Engineering Journal, nơi hệ thống vi sinh vật cũng chỉ thu hồi được 80–90% khí axit [24]. Tuy nhiên, để đảm bảo tuyệt đối an toàn, hệ thống vẫn dự phòng cho khoảng 5% khí dư chưa kịp chuyển hoá hoặc thoát ra khỏi chuỗi ngưng tụ. Phần khí này được dẫn đến thùng phản ứng cuối cùng, nơi chứa dung dịch kiềm NaOH – có tác dụng trung hoà triệt để lượng khí còn lại, tạo thành muối trung tính (chủ yếu là $Na(NO_3)_2$, $NaSO_4$), với pH đầu ra đạt xấp xỉ ~7. Sự kết hợp giữa hút chân không, thu hồi axit lỏng, và trung hoà khí dư bằng kiềm không chỉ giúp kiểm soát khí thải hiệu quả, mà còn chủ động tái chế hoá chất ngay trong nội bộ hệ thống, giảm phát sinh chất thải thứ cấp.

Kết quả này cho thấy hệ thống hoà tách thủy luyện chân không không chỉ phù hợp với yêu cầu tái chế kim loại quý mà còn đáp ứng yêu cầu xử lý khí thải độc hại theo hướng tuần hoàn, kinh tế tuần hoàn và bảo vệ sức khỏe cộng đồng.

3.3. Đánh giá hiệu quả xử lý môi trường khí thải hệ thống hoà tách thuỷ luyện chân không khép kín

Hệ thống hoà tách thủy luyện ứng dụng công nghệ Vacuum – hút chân không vận hành theo nguyên lý hoàn toàn khép kín, không sử dụng ống khói hoặc quạt hút công suất lớn. Các khí thải có tính axit như NO, NO_2, SO_2, NOCl phát sinh trong quá trình hòa tách được thu gom bằng lực hút chân không và dẫn về các buồng phản ứng Octola chịu áp suất, nơi xảy ra các phản ứng tái sinh axit. Kết quả thực nghiệm cho thấy 95% lượng khí axit được tái chuyển hóa thành HNO_3 và H_2SO_4, phục vụ tái sử dụng trong chu trình hoà tách; 5% còn lại được trung hòa bằng NaOH, tạo thành các muối trung tính thân thiện môi trường như $NaNO_3$ và Na_2SO_4.

Bảng 2. Kết phân tích không khí xung quang khu vực thử nghiệm khép kín 30 m^2

STT	Chỉ tiêu phân tích	Phương pháp	Đơn vị	Kết quả KKXQ3770	QCVN 05:2023/BTNMT (Trung bình 1 giờ)
1	HCl	NIOSH Method 7907	µg/Nm³	KPH	60
2	HNO_3	NIOSH Method 7907	µg/Nm³	KPH	400
3	SO_2	TCVN 5971:1995	µg/Nm³	14	350
4	NO_2	TCVN 6137:2009	µg/Nm³	KPH	200

So sánh nồng độ khí sau xử lý với các giới hạn theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia cho thấy hệ thống đạt hiệu quả xử lý cao. Cụ thể, nồng độ HCl sau xử lý được kiểm soát dưới ngưỡng 60 µg/m³ theo NIOSH 7907; HNO_3 dưới 400 µg/m³ (NIOSH 7907); SO_2 dưới 350 µg/Nm³ theo TCVN 5971:1995; và NO_2 dưới 200 µg/Nm³ theo TCVN 6137:2009. Các giá trị đo được đều nằm trong giới hạn cho phép của QCVN 05:2023/BTNMT, khẳng định tính hiệu quả và an toàn môi trường của công nghệ.

So với các công nghệ xử lý khí thải thông thường như Biofilter, Wet-scrubber hoặc Bio-scrubber vốn đòi hỏi diện tích lắp đặt lớn, hệ thống nhiều tầng và tiêu hao năng lượng đáng kể, công nghệ Vacuum cho thấy ưu điểm rõ rệt về tính gọn nhẹ, hiệu quả tái sinh và khả năng vận hành liên tục. Đồng thời, việc tái sử dụng axit sau xử lý giúp giảm đáng kể chi phí hoá chất, nâng cao hiệu quả kinh tế và đóng góp vào mô hình sản xuất bền vững.

4. KẾT LUẬN

Giải pháp công nghệ hoà tách thuỷ luyện sử dụng hệ thống hút chân không (Vacuum) đã chứng minh hiệu quả vượt trội trong việc tinh luyện kim loại quý và xử lý khí thải axit theo hướng tận thu tài nguyên và phát triển bền vững. Hệ thống cho phép thu hồi đồng thời nhiều loại kim loại quý từ nguyên liệu hợp kim phức tạp với hiệu suất thu hồi cao, độ tinh khiết kim loại như vàng đạt 99,99%, và tổn thất vật chất dưới 0,05%.

Đặc biệt, công nghệ xử lý khí thải khép kín tích hợp tái sinh axit và trung hoà khí dư đã giúp làm giảm nồng độ các chất ô nhiễm (NO_2, SO_2, HCl) xuống dưới ngưỡng cho phép theo QCVN 05:2023/BTNMT, góp phần bảo vệ môi trường không khí và sức khỏe cộng đồng. Thiết kế tinh gọn, không phát sinh tiếng ồn lớn và không cần lắp đặt tại khu vực cách ly đặc biệt, công nghệ này phù hợp ứng dụng tại cả khu vực đô thị, cơ sở sản xuất vừa và nhỏ.

Lời cảm ơn. Tác giả xin trân trọng cảm ơn Công ty TNHH Hiếu Thảo Golden, xã Yên Thường, Gia Lâm, Hà Nội đã tạo điều kiện thực nghiệm, đầu tư thiết kế công nghệ và đồng hành trong quá trình triển khai thử nghiệm hệ thống hoà tách thuỷ luyện và xử lý khí thải.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Syed S. - Recovery of gold from secondary sources - A review, Hydrometallurgy **115–116** (2012) 30-51. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.012.
2. Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Van Gerven T., Yang Y., Walton A., Buchert M. – Recycling of rare earths: a critical review, J. Clean. Prod. **51** (2013) 1-22. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037.
3. Cui C. and Zhang F. - Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, J. Hazard. Mater. **158** (2008) 228-256. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001.
4. Tuncuk A., Stazi V., Akcil A., Yazici E.Y., Deveci H. – A review of precious metal recovery from e-waste, J. Hazard. Mater. **283** (2015) 10-20. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.035.
5. Baláž P., Achimovicová M., Briančin J., Dutková E., Kováčová M. - Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs using hydrometallurgical process, Waste Manag. **34** (2014) 2334-2341. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.002.

6. Nguyen Van Hoa - Toxic gas emission in metallurgy and its impact on the environment, J. Chem. (Vietnam Academy of Science and Technology) (in Vietnamese).
7. World Health Organization - Air quality guidelines: global update 2005 – particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, WHO Press, Geneva (2006).
8. Kennes C., Thalasso F. - Bioprocesses for air pollution control, J. Chem. Technol. Biotechnol. **72** (1998) 303-319. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199804)72:4<303::AID-JCTB860>3.0.CO;2-4.
9. Lee J.W., Lim J.H., Kim H.S., Park Y. – Recent advances in wet scrubber technology for acid gas control, Environ. Technol. Rev. **5** (1) (2016) 1-19. https://doi.org/10.1080/21622515.2016.1166895.
10. Nguyen Duy Tan - Industrial air pollution control technologies – international trends, J. Industry and Environment, Ministry of Industry and Trade (in Vietnamese).
11. Anastas P.T. and Warner J.C. - Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford Univ. Press (1998).
12. United Nations Environment Programme – Cleaner Production Assessment in Metal Finishing, UNEP, Paris (2000).
13. Nguyen T.H., Huynh K.H., Huynh T.H., Nguyen N.Y. – Vacuum-Assisted Hydrometallurgy for Precious Metal Recovery, J. Green Chem. Eng. **14** (3) (2022) 88-97.
14. Zhang Y., Li W., Wang Q., Liu C. – Acid gas treatment technologies: A review, Environ. Technol. Innov. **22** (2021) 101473. https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101473.
15. Clark J.H. and Deswarte F.E.I. – Introduction to Green Chemistry, Wiley-VCH (2015).
16. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) – Method 7907: Hydrogen Chloride, Issue 1 (2003).
17. TCVN 5971:1995 - Workplace air – Determination of nitric acid content (in Vietnamese).
18. TCVN 6137:2009 - Workplace air – Determination of sulfur dioxide and nitrogen dioxide contents (in Vietnamese).
19. Ministry of Natural Resources and Environment (Vietnam) – QCVN 05:2013/BTNMT – National Technical Regulation on Ambient Air Quality (in Vietnamese).
20. Jadhav U., Hocheng H. - E-waste recycling and recovery: A review, Resour. Conserv. Recycl. **70** (2013) 1-12. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.09.006.
21. Tuncuk A., et al. – Aqueous recovery of metals from waste printed circuit boards: A review, J. Hazard. Mater. **283** (2012) 347-367. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.002.
22. D.C Technology Co. – IAO50/50 System for precious metal refining – [Online] Available at: http://otecvietnam.blogspot.com (accessed 2025).
23. Hennebel T., et al. – Biological and chemical technologies for gas treatment and resource recovery, Chem. Eng. J. **267** (2015) 1-12. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.065.

Application of an Integrated Closed Vacuum Hydrometallurgical Leaching Process for the Recovery of Precious Metals and the Treatment of Acidic Emissions

Abstract. This paper presents a closed-loop vacuum hydrometallurgical leaching technology for the recovery of precious metals (Au, Ag, Pt, Pd) from alloys and electronic waste, while simultaneously treating and regenerating acidic gases generated during the leaching process. The system is entirely constructed from non-metallic, corrosion-resistant materials and operates in a sealed environment-eliminating toxic gas emissions, exhaust fans, and chimneys. During the experiment, 50 kg of alloy was processed using an aqua regia mixture ($HCl:HNO_3$ = 3:1) at 200 °C for 60 minutes. The results showed recovery efficiencies of 90% for gold, 5% for silver, and 0.25% each for platinum and palladium. The material loss remained below 0.05%, ensuring optimal resource utilization from input materials. Additionally, up to 95% of the acidic exhaust gases were regenerated into dilute HNO_3 and HCl solutions for internal reuse, while the remainder was neutralized into a near-neutral salt solution (pH ~7) before being discharged into the environment. Monitoring results indicated that the ambient gas concentrations within the closed system were NO_2 < 100 mg/Nm³, SO_2 < 150 mg/Nm³, and HCl < 50 mg/Nm³-significantly lower than the limits specified in QCVN 05:2023/BTNMT-demonstrating the system's high efficiency in exhaust gas treatment. With a low-noise design that requires no high-power exhaust fans, the system is suitable for facilities with limited space, promoting a circular, sustainable, and environmentally friendly production model.

Keywords: Vacuum hydrometallurgical leaching, precious metals, acid gas regeneration, green chemistry, electronic waste.

DOI: 10.15625/vap.2025.0164

Monitoring Carbon (^{14}C) in Groundwater for Sustainable Resource Management using Liquid Scintillation Counting

Sy Minh Tuan Hoang

Thu Dau Mot University, 6 Tran Van On, Phu Loi ward, Ho Chi Minh City, Viet Nam

Email: *hoangsyminhtuan@tdmu.edu.vn*

Abstract. In this work, an efficient analytical method for Carbon-14 (^{14}C) was developed to investigate the Pleistocene aquifer in Thuan An ward, Ho Chi Minh City. Groundwater residence times, determined using Liquid Scintillation Counting (LSC) coupled with electrolytic enrichment, were found to range from 200 to 6,800 years. This age distribution reveals an intermediate-depth flow system. The corresponding mean annual recharge rate was estimated to be 15–45 mm/year. This very slow recharge is insufficient to compensate for current high-volume extraction, a finding which directly explains the observed groundwater level decline and associated land subsidence in the area. These data provide a critical scientific basis for sustainable water resource management.

Keywords: ^{14}C monitoring, Liquid Scintillation Counting, Groundwater dating, Pleistocene aquifer.

1. INTRODUCTION

The southern region of Vietnam, including the Mekong Delta, is facing the combined impacts of climate change and anthropogenic pressures, such as sea-level rise and land subsidence [1]. Ho Chi Minh City, with its explosive growth, has created an unprecedented demand for freshwater, placing severe stress on the region's multi-layered aquifer system, manifested by declining water levels and widespread land subsidence [1]. This system comprises a shallow Holocene aquifer (< 50 m), often of poor quality, and deeper Pleistocene and Pliocene aquifers that contain high-quality freshwater reserves and are the primary targets for extraction.

The study area, surrounding Thuan An ward, is located within the complex hydrogeological system of Ho Chi Minh City. Understanding the recharge dynamics in this area is critical, though its specific role as a primary recharge zone for the entire regional aquifer system requires further investigation with localized data.

Determining the "age", or residence time, of groundwater is a fundamental parameter for sustainable management. Carbon-14 (^{14}C), with a half-life of 5,730 years, is a premier tool for dating groundwater on timescales ranging from a few hundred to approximately 30,000 years [2, 3, 5]. In Vietnam, applying ^{14}C analysis is increasingly vital for assessing the vulnerability of groundwater resources. This is particularly essential for differentiating modern, renewable water from older, non-renewable reserves, which is critical for developing effective management policies against over-extraction.

Previous studies in the Mekong Delta have often identified very old, non-renewable "fossil" water (> 10,000 years) in deep aquifers. However, a significant knowledge gap remains regarding the dynamics of more recently recharged, intermediate-depth systems, particularly within these critical recharge zones.

This research addresses the challenges inherent in ^{14}C dating, including the measurement of very low activities and the correction for geochemical processes that dilute the ^{14}C signal. While Accelerator Mass Spectrometry (AMS) is the gold standard for ultra-low activities, it is often prohibitively expensive. Liquid Scintillation Counting (LSC) presents a more accessible alternative; however, it traditionally struggles with high detection limits and signal quenching. We employ LSC coupled with electrolytic enrichment-a methodological combination designed to overcome these LSC-specific challenges by concentrating the target

isotope to measurable levels-and apply a geochemical correction model based on stable carbon isotopes ($\delta^{13}C$) to obtain accurate groundwater ages [3].

The primary objectives of this study are to: (1) Develop and validate a low-level ^{14}C analytical procedure using LSC coupled with electrolytic enrichment; (2) Apply this procedure to determine the residence times, flow regime, and recharge rates for the Pleistocene aquifer in the Thuan An area; and (3) Integrate this new data to provide a scientific basis for sustainable groundwater management strategies.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Study Area and Sampling

Groundwater samples were collected from a network of monitoring wells in the Thuan An ward area of Ho Chi Minh City. These wells are screened in the unconsolidated sand and gravel layers of the Pleistocene aquifer at depths ranging from 20 to 100 meters. A rigorous sampling protocol was followed to ensure sample integrity and prevent atmospheric contamination. Each well was purged of at least three casing volumes until field parameters (pH, electrical conductivity, temperature) stabilized, with stabilization confirmed by < 10% variation in three consecutive readings. Samples were collected in amber glass bottles, filled to exclude headspace, sealed with airtight caps, and stored at 4 °C in dark coolers prior to analysis within 48 hours.

2.2. Sample Preparation

Due to the very low natural ^{14}C concentrations in groundwater, a two-step sample preparation procedure was employed. (1) DIC Extraction: Total Dissolved Inorganic Carbon (DIC) was quantitatively extracted from 500 mL of water. The sample was acidified with phosphoric acid (H_3PO_4) to convert all DIC species into CO_2 gas. The evolved CO_2 was then bubbled through a 0.5 M sodium hydroxide (NaOH) solution to be trapped as a sodium carbonate (Na_2CO_3) solution; (2) Electrolytic Enrichment: To increase the ^{14}C concentration to a level measurable by LSC, the Na_2CO_3 solution was enriched 200-fold via controlled alkaline electrolysis. This process preferentially dissociates lighter water molecules (^1H_2O), causing heavier isotopes (including ^{14}C within the dissolved Na_2CO_3) to become concentrated in the remaining liquid volume. The recovery of this enrichment step was confirmed to be 95±3%.

2.3. Radiometric Analysis by Liquid Scintillation Counting (LSC)

Radiometric measurements were performed using an ALOKA LSC 6100 ultra-low-level liquid scintillation counter, which is specifically designed for low-activity environmental applications [3, 5]. For each measurement, 5 mL of the enriched and neutralized sample solution was mixed with 10 mL of Clear Sol II scintillation cocktail in a low-potassium borosilicate glass vial. Vials were dark-adapted for at least two hours to allow for the complete decay of unwanted chemiluminescent or photoluminescent signals. Each sample was counted for 200 minutes to ensure reliable statistics.

2.4. Age Calculation and Geochemical Correction

The "apparent" (uncorrected) ^{14}C age was calculated using the standard first-order radioactive decay equation. However, this age is often older than the true age due to the dissolution of ancient, ^{14}C-free (dead carbon) carbonate minerals within the aquifer, which dilutes the initial ^{14}C signal. To correct for this dilution, the Fontes and Garnier (1979) model was applied. This model is a single-stage chemical correction model that operates under the assumption of a closed system for carbon evolution after recharge. It uses the stable carbon isotope ratio ($\delta^{13}C$) to calculate the proportion (q) of DIC derived from carbonate mineral dissolution versus that from biogenic CO_2 in the soil. The end-member values were defined as $\delta^{13}C_{soil} = -23‰$ for biogenic CO_2 and $\delta^{13}C$ carbonate = 0‰ for marine carbonate minerals. Based on this proportion, the initial ^{14}C activity (A_0) was adjusted, and the final, corrected age was recalculated to reflect a more hydrogeologically realistic residence time [2].

3. RESULTS

3.1. Measurement results obtained by method 1

The developed low-level ^{14}C analytical procedure demonstrated high reliability, accuracy, and sensitivity. The ESCR quench calibration curve (Figure 1a) exhibited a strong third-order polynomial relationship ($R^2 = 0.98$), ensuring accurate activity calculations. Validation of the entire procedure using a certified reference material showed an excellent mean recovery of 98±4%. The Method Detection Limit (MDL) was determined to be 0.8 Bq/L, enabling the dating of groundwater with apparent ages up to approximately 25,000 years BP, which was sufficient for the samples in this study. Method precision was ±8% (1σ) for low-activity samples, improving to ±3% for higher-activity samples.

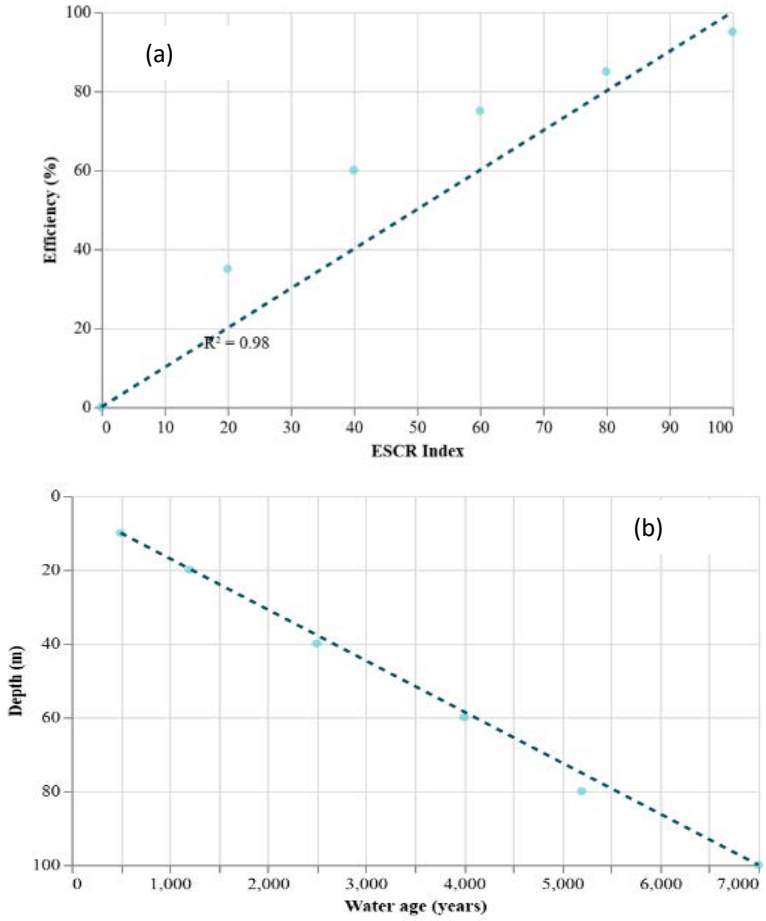


Figure 1. (a) ESCR quench calibration curve. (b) Groundwater age vs. depth.

3.2. Measurement results obtained by method 2 (11 pt bold face, left alignment)

The groundwater samples exhibited near-neutral pH values (6.8 to 7.4) and variable DIC concentrations (as HCO_3^-) ranging from 120 to 280 mg/L. The stable carbon isotopic composition ($\delta^{13}C$) of the DIC varied over a significant range, from -18.2‰ to -8.4‰ [4]. This range is indicative of a variable mixing of carbon sources. The more negative values (approaching -18.2‰) suggest that DIC is predominantly derived from biogenic soil CO_2 ($\delta^{13}C \approx -23‰$). In contrast, the less negative values (approaching -8.4‰) indicate a significant contribution from the dissolution of ^{14}C-free marine carbonate minerals ($\delta^{13}C \approx 0‰$), which dilutes the original biogenic carbon signal.

3.3. Radiocarbon Activity and Groundwater Residence Times

Measured ^{14}C activities in the groundwater samples ranged from 18.4 Bq/L to 67.2 Bq/L. As shown in Table 1, these activities correspond to "apparent" (uncorrected) ^{14}C ages of 650 to 8,900 years BP. Following the application of the Fontes and Garnier (1979) correction model using the measured $\delta^{13}C$ values, the results yielded younger and more hydrogeologically realistic residence times. The final corrected groundwater ages range from 200 to 6,800 years BP. The magnitude of the age correction was significant, ranging from 500 to 3,200 years. Samples having less negative $\delta^{13}C$ values (indicating more carbonate dissolution) required the largest downward adjustment to their apparent ages (Figure 1b).

Table 1. Hydrochemical, stable isotope, and radiocarbon data for groundwater samples.

Well ID	Depth (m)	pH	DIC (mg/L)	$\delta^{13}C$ (‰)	Measured ^{14}C Activity (Bq/L)	Apparent ^{14}C Age (yr BP)	Corrected ^{14}C Age (yr BP)
TA-01	22	7.1	120	-18.2	67.2 ± 3.1	650	200
TA -02	25	6.8	135	-17.5	61.5 ± 2.9	1300	750
TA -03	35	7	180	-15.1	55.4 ± 2.6	2200	1500
TA -04	40	7.2	210	-13.8	48.9 ± 2.4	3200	2400
TA -05	55	7.4	240	-11.2	40.1 ± 2.1	4700	3600
TA -06	60	7.3	255	-10.5	35.8 ± 2.0	5600	4300
TA -07	78	7.2	280	-9.1	26.3 ± 1.9	7800	5900
TA -08	95	7.4	270	-8.4	18.4 ± 1.8	8900	6800

4. DISCUSSION

4.1. Flow Regime and Recharge Dynamics

The distribution of corrected ^{14}C ages reveals a coherent and dynamic groundwater flow system within the Pleistocene aquifer. A clear spatial pattern emerges, wherein younger groundwater (200 to 1,000 years BP) is predominantly found in shallower wells (< 30 m). This suggests the presence of dynamic, local flow systems that are recharged relatively quickly by modern precipitation. In contrast, older groundwater, with ages systematically increasing from 2,000 to 6,800 years BP, is found in deeper portions of the aquifer. This age gradient delineates intermediate-depth flow paths where water moves more slowly over longer distances.

This age-depth relationship allows for the quantification of key hydrogeological parameters. By combining the corrected ^{14}C ages with estimated flow path lengths, groundwater flow velocities were calculated to range from 0.5 to 5.2 meters per year. Furthermore, by integrating these velocities with aquifer porosity, the mean annual recharge rate for this aquifer system is estimated to be between 15 and 45 mm/year. This quantitative estimate of the resource's renewal rate is a critical, actionable parameter for developing sustainable abstraction models and calculating water balances for the region.

4.2. Geochemical Controls

The chemical and isotopic data provide a clear narrative of the groundwater's geochemical evolution along its flow path. The strong observed correlation between increasing groundwater age (lower ^{14}C) and less negative $\delta^{13}C$ values is a classic signature of progressive water-rock interaction in a carbonate-bearing system. As newly recharged, slightly acidic water (rich in biogenic CO_2 with low $\delta^{13}C$ and high ^{14}C) moves through the aquifer, it reacts with and dissolves ancient, ^{14}C-free carbonate minerals (with $\delta^{13}C \approx 0‰$). This process adds "dead carbon" to the DIC pool, simultaneously increasing the $\delta^{13}C$ value and diluting the ^{14}C activity, which results in an older apparent age.

The necessity of correcting for this process is underscored by the magnitude of the age adjustments, which were as large as 3,200 years. Without these corrections based on stable isotope data, residence times would be significantly overestimated, leading to flawed conclusions about the aquifer's dynamics and renewability. While the Fontes and Garnier (1979) model provides an essential first-order correction, the ages presented here should be considered robust but likely conservative estimates of the true groundwater residence time.

4.3. Methodological Considerations and Limitations

While the combined LSC-enrichment method proved effective, its limitations must be acknowledged. The 200-fold electrolytic enrichment is a complex process; despite the high recovery (95±3%), any minor fluctuations in temperature or current during this multi-day process could introduce errors that become magnified in the final activity calculation, particularly for the oldest, lowest-activity samples.

Furthermore, the 200-minute counting time is relatively short for low-level LSC analysis, which traditionally requires much longer counts (e.g., >1000 minutes) to achieve high statistical precision for very old samples. The use of an ultra-low-level counter mitigated this, but precision (±8% for low-activity samples) reflects this compromise. Moreover, the geochemical correction relied on the Fontes and Garnier (1979) model, a single-stage, closed-system model. This is a simplification, as complex aquifer systems like the Pleistocene in Southern Vietnam may undergo multiple geochemical processes (e.g., sequential dissolution/precipitation) that are not fully captured. More complex reactive transport models (e.g., PHREEQC, NETPATH) could provide more robust age corrections in future work, though they require more extensive geochemical data.

Finally, the estimation of the recharge rate (15–45 mm/year) based on the age-depth relationship assumes a stable, one-dimensional (vertical) flow. This simplification may not fully account for lateral flow or, more importantly, vertical leakage between aquifer layers, which can be induced by heavy pumping. If such leakage occurs, it could “young” the water at deeper levels, meaning our calculated recharge rate might be a partial overestimation of the true, natural recharge. However, even as a conservative estimate, this rate is critically low.

4.4. Regional Context and Implications for Water Security

The groundwater ages found in this study (200–6,800 years) characterize an intermediate flow system, distinct from both the deep “fossil” water (> 10,000 years) and shallow modern water found elsewhere. This system is recharged at a very low rate (15–45 mm/year), creating a severe imbalance with the rapid pace of current extraction. This "mining" of thousand-year-old groundwater is a direct cause of the observed water level declines and has led to widespread land subsidence in the region [1].

5. CONCLUSION

This study successfully developed and applied a ^{14}C analytical method, utilizing electrolytic enrichment and Liquid Scintillation Counting, to the Pleistocene aquifer in Thuan An ward. The results identified an intermediate-depth groundwater flow system with corrected ages ranging from 200 to 6,800 years BP. Critically, this work quantified a very slow renewal rate, with mean annual recharge estimated at only 15–45 mm/year. The profound imbalance between this slow recharge and rapid current abstraction quantitatively explains the severe groundwater depletion [1]. This depletion, by reducing pore water pressure, is the primary driver for the inelastic compaction of clay layers, resulting in the land subsidence observed in the region. These findings provide essential, quantitative data for policymakers, highlighting the vulnerability of the aquifer and the urgent need for sustainable management strategies.

REFERENCES

1. ASTM Standard G 31, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, Annual Book of ASTM Standards, ASTM, West Conshohocken, PA, 1994, 102-113. Ho Chi Minh City Water Management Authority - Groundwater extraction reduction policy report, Ho Chi Minh City Water Management Authority, Ho Chi Minh City, 2025.
2. Pyryaev A. N., Zykov D. A., Panyukov A. V., Mikhailov V. A., Petrova E. V., Kuznetsova I. A. and Chernykh A. V. - Radiocarbon dating of natural groundwater in the Ob-Irtysh interfluve, J. Environ. Radioact. 270 (2024) 107358. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.107358.
3. Schubert F., Noack K., Haneklaus S., Starke S. and Hildebrandt S. - Liquid scintillation counting at the limit of detection in environmental applications, Environ. Earth Sci. 82 (2023) 350. https://doi.org/10.1007/s12665-023-10628-4.
4. Hogg A. G. - Liquid scintillation counting (LSC)-past, present, and future, Radiocarbon 64 (3) (2022) 505-518. https://doi.org/10.1017/RDC.2022.42.
5. Larsen F., Rasmussen M. O., Christiansen A. V., Vu D. D., Tran T. V., Nguyen T. N., Pham H. M. and Jørgensen N. O. - Paleo-climatic control on recharge and fresh-salt groundwater distribution in Red River delta, Vietnam, Sci. Rep. 14 (2024) 71899. https://doi.org/10.1038/s41598-024-71899-x.
6. Bauer J. et al. - Geochemistry and evolution of groundwater resources in an aquifer system under stress, Ca Mau Peninsula, Vietnam, Groundwater Sustain. Dev. 18 (2022) 100757. https://doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100757.

DOI: 10.15625/vap.2025.0165

Quang xúc tác phân hủy Rhodamine B sử dụng TiO_2 tẩm Ag/W

Phạm Tuấn Anh, Nguyễn Thị Thúy, Đặng Viết Quang*

Khoa Công nghệ sinh học, Hóa học và Kỹ thuật môi trường

*Email: *quang.dangviet@phenikaa-uni.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Sự gia tăng ô nhiễm hữu cơ trong các nguồn nước đang tạo ra một mối đe dọa môi trường ngày càng lớn, đòi hỏi các phương pháp xử lý hiệu quả và tiên tiến [1]. Trong số các quy trình oxy hóa nâng cao, quang xúc tác bán dẫn nổi lên như một công nghệ đầy hứa hẹn, khai thác năng lượng mặt trời để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải [2], [3]. Phương pháp này dựa trên sự hình thành các cặp electron - lỗ trống khi chiếu xạ vật liệu bán dẫn, từ đó khởi đầu các phản ứng oxy hóa khử dẫn đến sự phân hủy các chất ô nhiễm [4]. Tuy nhiên, hiệu quả của titanium dioxide nguyên chất, một chất xúc tác quang được sử dụng rộng rãi, thường bị giới hạn bởi tốc độ tái hợp electron - lỗ trống nhanh chóng và khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy kém [5]. Để giải quyết những hạn chế này, các nhà nghiên cứu đã khám phá nhiều phương pháp khác nhau, bao gồm việc pha tạp TiO_2 với các ion kim loại để tăng cường hoạt tính quang xúc tác của nó [6].

Việc biến tính TiO_2 bằng các kim loại quý như bạc và các kim loại chuyển tiếp như tungsten (W) đã thu hút được sự quan tâm đáng kể do tiềm năng tăng cường hiệu suất quang xúc tác của chúng [3]. Việc sử dụng các kim loại quý để pha tạp có thể tăng cường đáng kể hoạt tính quang xúc tác do khả năng chống oxy hóa hoặc ăn mòn của chúng [5]. Bạc có thể hoạt động như các bẫy điện tử, thúc đẩy sự phân tách điện tích và kéo dài tuổi thọ của các hạt tải quang [7]. Mặt khác, việc pha tạp tungsten có thể điều chỉnh cấu trúc vùng năng lượng của TiO_2, thu hẹp vùng cấm và cho phép hấp thụ ánh sáng nhìn thấy [8]. Hiệu ứng hiệp đồng của việc đồng pha tạp Ag và W trên TiO_2 được kỳ vọng sẽ tăng cường hơn nữa hiệu quả quang xúc tác bằng cách thúc đẩy cả sự phân tách điện tích và sự hấp thụ ánh sáng nhìn thấy, dẫn đến sự phân hủy được cải thiện của các chất ô nhiễm hữu cơ như RhB.

RhB, một loại thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trong ngành dệt may, giấy và nhựa, là một chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy, gây ra mối đe dọa cho hệ sinh thái dưới nước và sức khỏe con người [9]. Cấu trúc vòng thơm phức tạp của nó làm cho nó có khả năng chống lại sự phân hủy sinh học, đòi hỏi các phương pháp loại bỏ hiệu quả. Phân hủy quang xúc tác cung cấp một phương pháp bền vững và thân thiện với môi trường để phân hủy RhB thành các sản phẩm ít độc hại hơn. TiO_2 đã được nghiên cứu để loại bỏ RhB, tuy nhiên, nó cho thấy hiệu suất lượng tử quang thấp và hoạt tính quang xúc tác hạn chế [10]. Một số nghiên cứu đã điều tra để cải thiện sự phân hủy RhB của TiO_2 bằng cách pha tạp với các nguyên tố kim loại và phi kim [11], [12]. Le và Tran đã tiết lộ rằng sự phân hủy quang xúc tác của RhB có thể được cải thiện từ ~ 22% đến 94% sau khi TiO_2 được đồng pha tạp với C và N [10]. Wang và cộng sự đã chỉ ra rằng việc đồng pha tạp Fe/Co đã cải thiện đáng kể sự phân hủy RhB [11]. Nghiên cứu của Tobaldi và các cộng sự chỉ ra với hàm lượng cao Ag/W trong TiO_2 sẽ làm giảm khả quang năng xúc tác do Ag và W tạo thành trung tâm tái hợp của cặp e^-/h^+ [13]. Vì vậy, hàm lượng Ag/W trong TiO_2 được lựa chọn trong nghiên cứu này là 0,05%.

Việc đồng pha tạp Ag và W hàm lượng nhỏ trên TiO_2 có thể dẫn đến tăng khả năng hấp thụ ánh sáng, phân tách điện tích hiệu quả và tăng cường khả năng phản ứng bề mặt, cuối cùng dẫn đến hoạt tính quang xúc tác cao hơn do tạo thành vật liệu composite. Tuy nhiên, sự phân hủy quang xúc tác của vật liệu composite TiO_2 đồng pha tạp Ag/W hàm lượng nhỏ đối với RhB vẫn chưa được nghiên cứu, do đó, nghiên cứu này tập trung vào việc tổng hợp chất xúc tác quang TiO_2 đồng pha tạp Ag/W hàm lượng nhỏ để phân hủy RhB.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

TiO_2 (Xilong, Trung Quốc), $AgNO_3$ (Merk, Đức), Na_2WO_4 (Xilong, Trung Quốc), CH_3COOH (Xilong, Trung Quốc), RhB (HiMedia, Ấn Độ), Isopropyl alcohol (Xilong, Trung Quốc), 1,4-Benzoquinone (Xilong, Trung Quốc), muối Ethylenediamine tetraacetic acid disodium (Xilong, Trung Quốc) và nước cất hai lần.

2.2. Phương pháp biến tính xúc tác quang

Trước tiên, 2 g TiO_2 được phân tán vào 25 mL dung dịch CH_3COOH 1,5 M trong điều kiện khuấy liên tục. Sau đó, $AgNO_3$ và Na_2WO_4 lần lượt được thêm vào với hàm lượng phần trăm số mol Ag/Ti và W/Ti tương ứng cho mỗi nguyên tố là 0,05%, nghĩa là tỉ lệ số mol W/Ag = 1/1. Mẫu được khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ. Sau đó, các mẫu được đem ly tâm, rửa sạch nhiều lần bằng nước cất. Cuối cùng, các mẫu được sấy khô ở nhiệt độ 105 °C trong thời gian 1 giờ và nung ở 500 °C trong 2 giờ để thu được mẫu TiO_2 biến tính. TiO_2 thương mại không biến tính được sử dụng làm mẫu đối chứng và được đặt tên là TiO_2, trong khi mẫu biến tính bởi Ag và W được ký hiệu là $Ag/W/TiO_2$.

2.3. Nghiên cứu đặc trưng vật liệu

Vật liệu được chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) Hitachi TM4000Plus để xác định hình thái học; giản đồ XRD được ghi bằng máy đo phổ nhiễu xạ tia X Miniflex 600, hãng Rigaku; phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến được đo bằng hệ đo quang phổ UV-Vis DRS, hãng Ocean; nồng độ RhB được xác định bởi máy đo quang phổ UV-Vis hai chùm tia Jenway 6850.

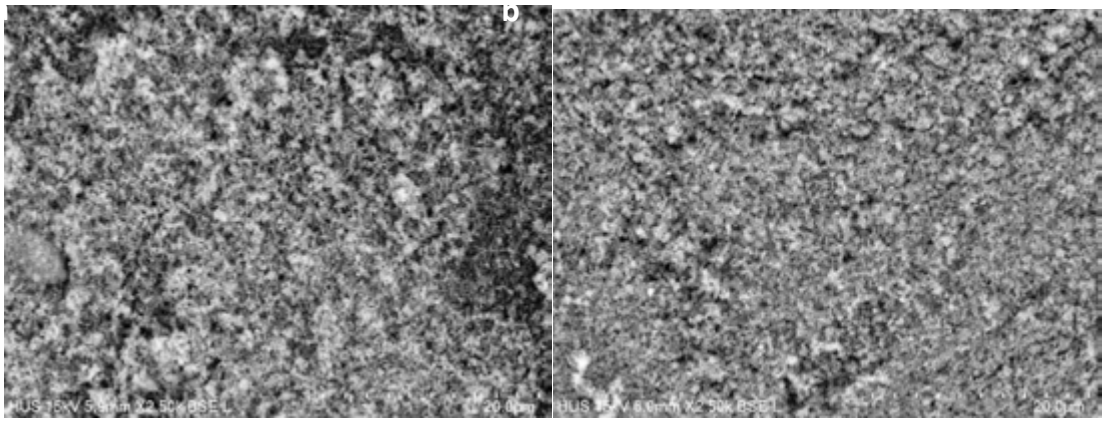
2.4. Đánh giá hiệu quả quang xúc tác

Cân chính xác 20 mg vật liệu, thêm 50 mL dung dịch RhB 5 ppm, đặt lên máy lắc trong bóng tối và duy trì tốc độ lắc 150 vòng/phút trong 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ. Sau đó, dung dịch được chiếu sáng bằng hai đèn cực tím Philips TL-D 18W BLB loại 60 cm, công suất trung bình 1,34 mW/cm^2 và tiếp tục duy trì lắc đều. Sau mỗi 30 phút, 2 mL dung dịch được trích ra và ly tâm để loại bỏ các hạt TiO_2 trước khi tiến hành phân tích nồng độ RhB. Nồng độ RhB được xác định bằng phương pháp hấp thụ quang tại bước sóng 554 nm trên máy quang phổ UV-Vis hai chùm tia Jenway 6850.

2.5. Nghiên cứu cơ chế phân hủy

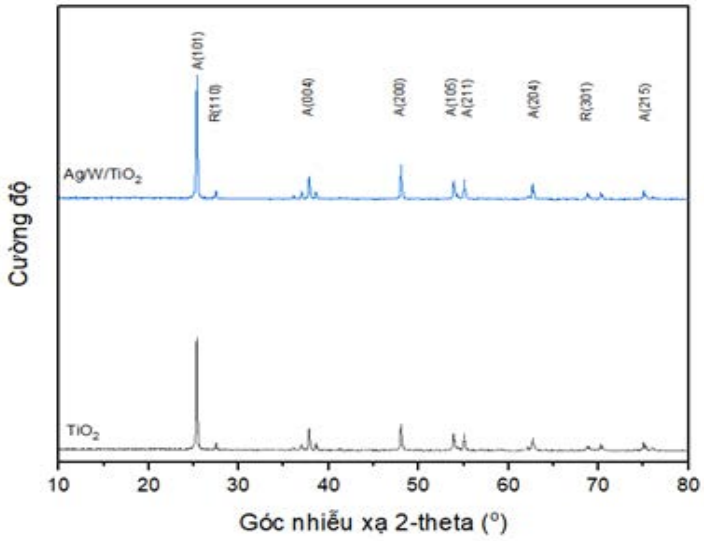
Cơ chế quang xúc tác phân hủy RhB của TiO_2 biến tính được nghiên cứu bằng phương pháp bắt gốc tự do sử dụng Isopropyl alcohol (bắt gốc $^{\bullet}OH$), 1,4-Benzoquinone (bắt gốc $^{\bullet}O_2^-$) và muối Ethylenediamine tetraacetic acid disodium (bắt lỗ trống h^+). Thí nghiệm được tiến hành bằng cách chuẩn bị 04 cốc thủy tinh dung tích 100 mL, mỗi cốc được thêm 20 mg xúc tác $Ag/W/TiO_2$, một lượng chất bắt gốc tự do và 50 mL dung dịch RhB 10 ppm. Các mẫu thí nghiệm được ký hiệu T1 cho mẫu không có chất bắt gốc, mẫu T2 có thêm 1 mL isopropyl alcohol, T3 thêm 50 mg muối Ethylenediamine tetraacetic acid disodium (bắt giữ h^+) và mẫu T4 thêm 50 mg 1,4-Benzoquinone. Dung dịch được để trong bóng tối, duy trì tốc độ lắc 150 vòng/phút trong 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ sau đó được chiếu sáng bằng ánh sáng cực tím. Mẫu dung dịch được lấy sau 2 giờ để xác định nồng độ RhB.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

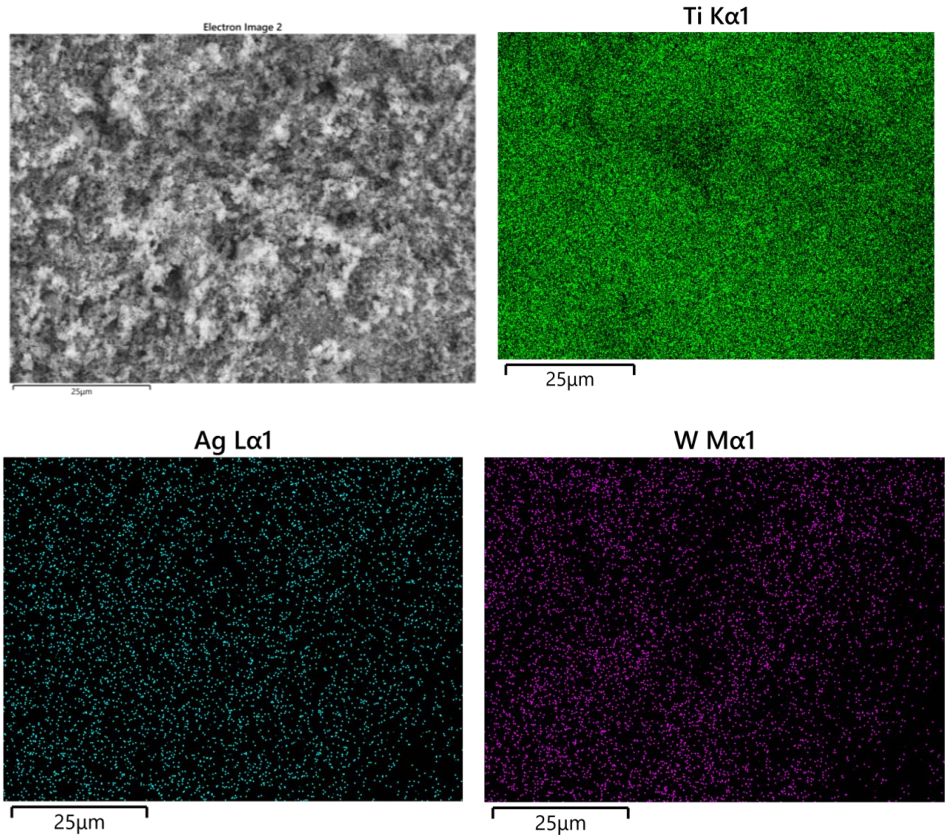


Hình 1. Ảnh SEM của mẫu TiO_2 (a) và TiO_2 biến tính Ag/W (b)

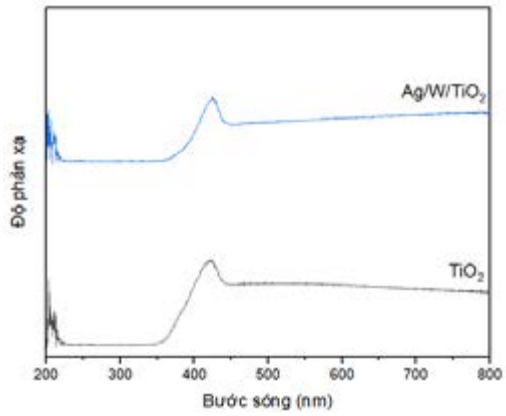
Hình thái và kích thước của các hạt TiO_2 và TiO_2 biến tính Ag/W được thể hiện trên Hình 1. Phân tích SEM cho thấy cả mẫu TiO_2 nguyên chất và mẫu TiO_2 biến tính Ag/W đều thể hiện hình thái tương tự, đặc trưng bởi các hạt gần hình cầu với độ phân tán kích thước tương đối đồng đều trong phạm vi kích thước nano. Tuy nhiên, sự khác biệt có thể được quan sát thấy trong kết cấu bề mặt; mẫu TiO_2 biến tính Ag/W dường như có bề mặt hơi thô ráp hơn so với mẫu TiO_2 nguyên chất, có thể là do biến đổi trong quá trình tẩm ướt với $AgNO_3$ và $NaWO_4$ và nung ở 500 ^oC.



Hình 2. Phổ XRD của các mẫu TiO_2 và Ag/W/TiO_2.



Hình 3. Bản đồ phân bố các nguyên tố Ag và W trên mẫu TiO_2 biến tính

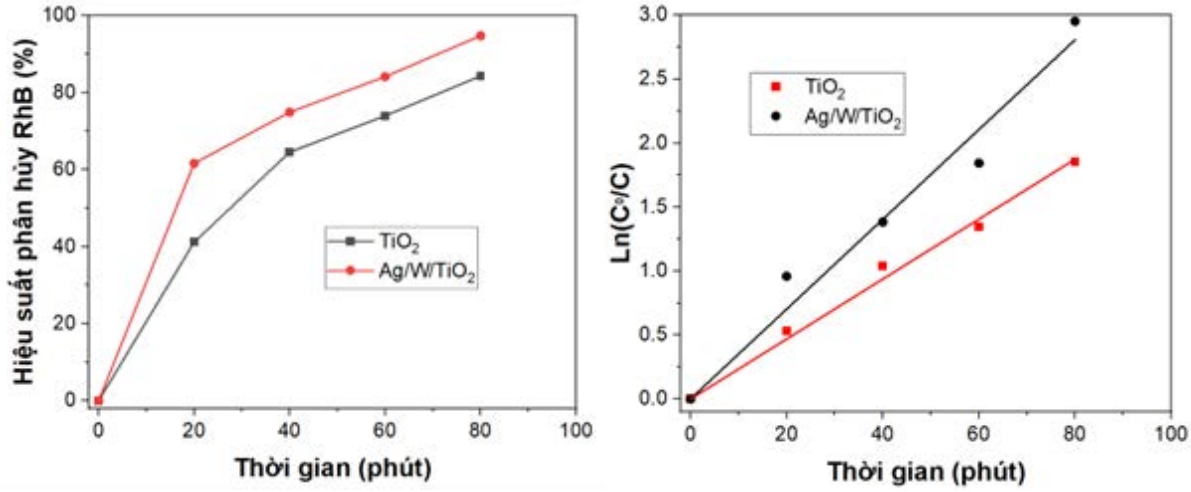


Hình 4. Phổ UV-Vis DRS của các mẫu trước và sau biến tính

Các mẫu TiO_2 và $Ag/W/TiO_2$ được khảo sát bằng nhiễu xạ tia X để xác định thành phần pha và cấu trúc tinh thể của chúng. Hình 2 trình bày các giản đồ XRD thu được cho các mẫu. Tất cả các mẫu đều thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha anatase TiO_2 (mã số JCPDS: 21-1272), đỉnh chiếm ưu thế ở $2\theta = 25,3°$, 37,8° và 48,0°, tương ứng với các mặt tinh thể (101), (004) và (200). Đỉnh nhiễu xạ tại 27,4° tương ứng với sự nhiễu xạ của mặt (110) thuộc pha rutile (mã số JCPDS: 21-1276). Sự hiện diện của các đỉnh anatase cho thấy rằng cấu trúc tinh thể của TiO_2 phần lớn vẫn được bảo tồn sau quá trình biến tính Ag/W. Phổ XRD không có các đỉnh rõ ràng tương ứng với các oxit bạc hoặc oxit tungsten được tìm thấy trong các mẫu biến tính, điều này có thể là do nồng độ thấp của các kim loại này hoặc sự phân tán cao của chúng trên bề mặt TiO_2.

Bản đồ phân bố các nguyên tố Ag và W trên vật liệu TiO_2 biến tính, được minh họa trong Hình 3, cung cấp những hiểu biết sâu sắc về sự phân tán của các kim loại này trên nền TiO_2. Các bản đồ cho thấy sự phân bố rộng rãi của cả Ag và W trên toàn bộ vùng được quét, cho thấy rằng các kim loại này đã được phân tán thành công trên bề mặt TiO_2 trong quá trình biến tính. Sự phân bố đồng đều này rất quan trọng để tăng cường hoạt tính quang xúc tác, vì nó đảm bảo rằng các vị trí hoạt động có thể tiếp cận được với các chất phản ứng trong suốt phản ứng.

Phổ UV-Vis DRS của các mẫu TiO_2 và $Ag/W/TiO_2$ được thể hiện trên Hình 4. Phân tích UV-Vis DRS cho thấy mẫu biến tính Ag/W cho thấy sự hấp thụ ánh sáng nhìn thấy được tăng lên nhưng không nhiều so với TiO_2 nguyên chất. Điều này cho thấy rằng việc đưa Ag và W vào mạng lưới TiO_2 đã dẫn đến sự hình thành các khuyết tật hoặc các trạng thái trong vùng cấm, tạo điều kiện cho sự hấp thụ các photon năng lượng thấp, giúp tăng khả năng hấp thụ ánh sáng.



Hình 5. Hiệu suất (a) và động học quá trình quang xúc tác phân hủy RhB (b)

Hoạt tính quang xúc tác của các chất xúc tác tổng hợp được đánh giá định lượng thông qua việc phân hủy RhB trong điều kiện chiếu xạ UV, một phương pháp được thiết kế để mô phỏng sự suy giảm của các chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường [9]. Hình 5a cho thấy sự thay đổi nồng độ RhB theo thời gian chiếu xạ UV đối với các chất xúc tác khác nhau, trong khi Hình 5b biểu thị hiệu quả phân hủy tương ứng được tính toán từ dữ liệu nồng độ. Dữ liệu thực nghiệm cho thấy, việc đưa đồng thời Ag và W vào cấu trúc TiO_2 làm tăng cường đáng kể khả năng quang xúc tác của vật liệu, thể hiện qua việc RhB bị phân hủy nhanh chóng hơn so với khi sử dụng TiO_2 không biến tính. Cụ thể, chất xúc tác biến tính cho thấy hiệu suất phân hủy vượt trội, đạt khoảng 94,7%, vượt xa hiệu suất của TiO_2 ban đầu là 84,3% sau 80 phút chiếu xạ dưới ánh sáng UV.

Để đánh giá động học phản ứng quang xúc tác, dữ liệu thực nghiệm đã được phân tích bằng mô hình động học Langmuir-Hinshelwood theo phương trình (1):

$$\ln(C_0/Ct) = k.t \quad (1)$$

trong đó: C_0 là nồng độ ban đầu của RhB, Ct là nồng độ tại thời điểm t và k là hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến.

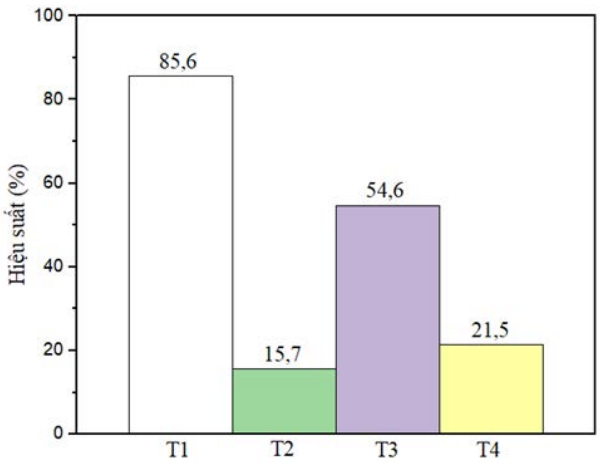
Đồ thị của $\ln(C_0/Ct)$ với thời gian chiếu xạ đã cho thấy mối quan hệ tuyến tính chứng tỏ phản ứng phân hủy tuân theo động học bậc 1. Hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến (k) cho quá trình quang xúc tác được xác định từ độ dốc của các đồ thị tuyến tính thu được.

Các thông số động học, bao gồm hằng số tốc độ phản ứng (k), được trình bày trong Bảng 1. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng (k) đối với chất xúc tác $Ag/W/TiO_2$ cao hơn đáng kể so với TiO_2 không biến tính với hằng số k tương ứng là 0,0351 s^{-1} và 0,0234 s^{-1}.

Bảng 1. Các thông số của mô hình động học Langmuir-Hinshelwood

Xúc tác	**R^2**	**Hằng số k (s^{-1})**
TiO_2	0,9966	0,0234
$Ag/W/TiO_2$	0,9869	0,0351

Kết quả này cho thấy rằng sự hiện diện đồng thời của Ag và W với hàm lượng thích hợp trong cấu trúc TiO_2 làm tăng tốc độ phân hủy RhB. Điều này tương tự như nghiên cứu trước đó [14] và được giải thích do sự tạo thành vật liệu composite TiO_2 đồng pha tạp Ag/W, làm tăng hiệu quả xúc tác.



Hình 6. Ảnh hưởng của các chất bắt gốc tự do đến quá trình quang xúc tác phân hủy RhB

Cơ chế phân hủy RhB được làm sáng tỏ thông qua các thí nghiệm bắt gốc tự do, trong đó các chất bắt gốc được đưa vào trong quá trình thực hiện thí nghiệm để xác định vai trò của các gốc trong phản ứng phân hủy [14], [15]. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong Hình 6. Khi thêm các chất bắt giữ gốc tự do, khả năng quang xúc tác của mẫu bị giảm xuống, điều này chứng tỏ vai trò của các gốc tự do tham gia vào quá

trình quang xúc tác. Hiệu suất sau 2 giờ chiếu sáng của mẫu T1 đạt 85,6% trong khi các mẫu thí nghiệm T2, T3 và T4 chỉ đạt 15,7%, 54,6% và 21,5%. Mẫu T2 (với Isopropanol bắt giữ gốc $^{\bullet}OH$) và T4 (với 1,4-Benzoquinone bắt giữ gốc $^{\bullet}O_2^-$) giảm đáng kể so với mẫu đối chứng T1 chứng tỏ vai trò chính của các gốc $^{\bullet}OH$ và $^{\bullet}O$ trong quá trình quang xúc tác phân hủy RhB. Mẫu T3 (với muối Ethylenediamine tetraacetic acid disodium bắt giữ h^+) đạt hiệu suất 54,6% chứng tỏ h^+ cũng tham gia vào quá trình phân hủy RhB nhưng mức độ đóng góp thấp hơn so với các gốc $^{\bullet}OH$ và $^{\bullet}O_2^-$.

Kết quả nghiên cứu này cho thấy xúc tác Ag/W/TiO_2 thực hiện quá trình phân hủy RhB theo cơ chế như sau: dưới tác dụng của ánh sáng UV, các electron (e^-) bị kích thích từ vùng hóa trị lên vùng dẫn của TiO_2 tạo thành các cặp electron-lỗ trống ($e^-/h+$). Các electron sau đó phản ứng với oxy hòa tan để tạo thành các gốc superoxit ($^{\bullet}O_2^-$). Đồng thời, các lỗ trống oxy hóa các phân tử nước hoặc ion hydroxit để tạo thành các gốc hydroxyl. Các gốc superoxit và hydroxyl tạo ra sẽ phân hủy RhB thành các hợp chất ít độc hại hơn như CO_2 và H_2O, bên cạnh đó, các lỗ trống cũng có thể trực tiếp tham gia vào quá trình phân hủy. Cơ chế phản ứng phân hủy RhB được trình bày chi tiết qua các phương trình phản ứng từ (2) đến (8).

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \quad (2)$$

$$O_2 + e^- \rightarrow {}^{\bullet}O_2^- \quad (3)$$

$$H_2O + h^+ \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ \quad (4)$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow {}^{\bullet}OH \quad (5)$$

$$RhB + {}^{\bullet}OH \rightarrow \text{Sản phẩm phân hủy} \quad (6)$$

$$RhB + {}^{\bullet}O_2^- \rightarrow \text{Sản phẩm phân hủy} \quad (7)$$

$$RhB + h^+ \rightarrow \text{Sản phẩm phân hủy} \quad (8)$$

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã trình bày một phương pháp đơn giản và hiệu quả để tổng hợp chất xúc tác Ag/W/TiO_2 bằng phương pháp tẩm ướt TiO_2 với dung dịch $AgNO_3$ và Na_2WO_4. Chất xúc tác Ag/W/TiO_2 được tổng hợp cho hoạt tính quang xúc tác được cải thiện so với TiO_2 ban đầu trong quá trình phân hủy RhB dưới chiếu xạ UV. Việc đưa Ag và W vào cấu trúc TiO_2 không làm thay đổi cấu trúc tinh thể mà giúp tăng khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu và giảm tốc độ tái hợp của các cặp electron - lỗ trống, dẫn đến tăng cường hoạt động quang xúc tác. Nghiên cứu này cho thấy chất xúc tác Ag/W/TiO_2 tổng hợp bằng tẩm ướt cải thiện được hiệu quả quang xúc tác và có tiềm năng ứng dụng để xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm như RhB.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ cho nhiệm vụ khoa học và công nghệ mã số NĐT CZ/22/23.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. N. Raza et al., "Solar-light-active silver phosphate/titanium dioxide/silica heterostructures for photocatalytic removal of organic dye," Journal of Cleaner Production, vol. 254, p. 120031, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120031.
2. C. Qin, S. Lei, X. Tang, J. Zhong, J. Li, and J. He, "Preparation of novel Ag/$AgVO_3$/$BiVO_4$ heterojunctions with significantly enhanced visible light-driven photocatalytic performance originated from Z-scheme separation of photogenerated charge pairs," Inorganic Chemistry Communications, vol. 116, p. 107904, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107904.
3. T. Mao, J. Zha, Y. Hu, Q. Chen, J. Zhang, and X. Luo, "Research Progress of TiO_2 Modification and Photodegradation of Organic Pollutants," Inorganics, vol. 12, no. 7, p. 178, Jun. 2024, doi: 10.3390/inorganics12070178.
4. A. Kane et al., "Advanced Photocatalytic Treatment of Wastewater Using Immobilized Titanium Dioxide as a Photocatalyst in a Pilot-Scale Reactor: Process Intensification," Materials, vol. 15, no. 13, p. 4547, Jun. 2022, doi: 10.3390/ma15134547.

5. M. Nasirian and M. Mehrvar, "Modification of TiO_2 to enhance photocatalytic degradation of organics in aqueous solutions," Journal of environmental chemical engineering, vol. 4, no. 4, p. 4072, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.08.008.
6. Tayade, Rajesh J., Ramchandra G. Kulkarni, and Raksh V. Jasra. "Transition metal ion impregnated mesoporous TiO_2 for photocatalytic degradation of organic contaminants in water." Industrial & Engineering Chemistry Research 45, no. 15 (2006): 5231-5238.
7. C. T. Handoko et al., "Characterization and Effect of Ag(0) vs. Ag(I) Species and Their Localized Plasmon Resonance on Photochemically Inactive TiO_2," Catalysts, vol. 9, no. 4, p. 323, Apr. 2019, doi: 10.3390/catal9040323.
8. R. Li, T. Li, and Q. Zhou, "Review Impact of Titanium Dioxide (TiO_2) Modification on Its Application to Pollution Treatment—A Review." Jul. 20, 2020.
9. F. Zhu, J. L. Cao, and N. Duan, "Photoelectro Degradation of Rhodamine B on Co-Doped TiO_2 Films under Visible Light," Applied Mechanics and Materials, vol. 723, p. 619, Jan. 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.723.619.
10. T. T. Le and D. T. Tran, "Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by C and N Codoped TiO_2 Nanoparticles under Visible-Light Irradiation." Jul. 2020. Accessed: Jul. 09, 2025. [Online]. Available: https://downloads.hindawi.com/journals/jchem/2020/4310513.pdf
11. Z. Wang et al., "Photodegradation of rhodamine B under visible light by bimetal codoped TiO_2 nanocrystals," Journal of Hazardous Materials, vol. 164, p. 615, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.041.
12. X. Gao, B. Zhou, and R. Yuan, "Doping a metal (Ag, Al, Mn, Ni and Zn) on TiO_2 nanotubes and its effect on Rhodamine B photocatalytic oxidation." Dec. 2015. Accessed: Jul. 09, 2025. [Online]. Available: http://eeer.org/upload/eer-1447986110.pdf
13. D. M. Tobaldi, R. C. Pullar, A. F. Gualtieri, M. P. Seabra, and J. A. Labrincha, "Sol–gel synthesis, characterisation and photocatalytic activity of pure, W-, Ag- and W/Ag co-doped TiO_2 nanopowders," Chemical Engineering Journal, vol. 214, p. 364, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.11.018.
14. B. Zhu, H. Cheng, J. Ma, Y. Kong, and S. Komarneni, "Efficient degradation of Rhodamine B by magnetically separable $ZnS–ZnFe_2O_4$ composite with the synergistic effect from persulfate," Chemosphere, vol. 237, p. 124547, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124547.
15. H. Hiep, P. T. Anh, V. Dao, and Đ. V. Quang, "Greener Method for the Application of TiO_2 Nanoparticles to Remove Herbicide in Water," Journal of Analytical Methods in Chemistry, vol. 2023, p. 1, Jul. 2023, doi: 10.1155/2023/3806240.

Photocatalytic degradation of Rhodamine B using Ag/W impregnated TiO_2

Abstract. In this study, TiO_2 was co-impregnated with $AgNO_3$ and Na_2WO_4 to generate a Ag/W/TiO_2 photocatalyst to enhance the photocatalytic efficiency of TiO_2. The synthesized photocatalyst was analyzed using various techniques such as SEM, XRD, EDX, and UV-Vis to characterize its structure and properties. The results showed that Ag and W were successfully impregnated while the crystalline structure of TiO_2 remained constant. The photocatalytic activity was evaluated by monitoring the degradation efficiency of Rhodamine B under UV irradiation. After the Ag and W impregnation, the results revealed that the photocatalytic efficiency of TiO_2 was improved from 84,3% to 94,7%, with the degradation rate improved from 0,0234 s^{-1} to 0,0315 s^{-1}. This asserted that the co-impregnation of $AgNO_3$ and Na_2WO_4 enhanced the efficiency and rate of Rhodamine B degradation.

Keywords: Ag/W/TiO_2, photocatalysis, titanium dioxide, Rhodamine B, Ag/W impregnated TiO_2.

DOI: 10.15625/vap.2025.0166

Ứng dụng công nghệ Octocla trong tái chế xỉ nhôm theo hướng hóa học xanh

Nguyễn Đức Lương[1,3,*], Huỳnh Kim Hổ[3], Huỳnh Thuận Hiếu[3], Nguyễn Như Ý[2]

[1]*Viện Nghiên cứu Tăng trưởng xanh, Học viện Nông nghiệp Việt Nam*

[2]*Khoa Tài nguyên và Môi trường, Học viện Nông nghiệp Việt Nam*

[3]*Công ty TNHH Hiếu Thảo Golden, xã Yên Thường, Gia Lâm, Hà Nội*

*Emails: *ndluong3399@gmail.com*

1. MỞ ĐẦU

Chất thải rắn xỉ nhôm là sản phẩm phụ phát sinh chủ yếu trong quá trình tái chế nhôm phế liệu - một ngành công nghiệp đang phát triển nhanh tại Việt Nam trong những năm gần đây. Sự gia tăng nhu cầu sử dụng nhôm trong các lĩnh vực xây dựng, giao thông vận tải và sản xuất công nghiệp đã thúc đẩy mạnh mẽ hoạt động thu gom và tái chế nhôm phế liệu, bao gồm trong nước và nhập khẩu [1]. Trong quá trình nấu chảy và tinh luyện, một phần đáng kể nhôm bị oxy hoá tạo thành lớp xỉ chứa nhiều hợp chất như Al_2O_3, AlN, MgO, muối Cl^- và F^-,... Nếu không được xử lý đúng cách, xỉ nhôm có thể gây ô nhiễm môi trường đất, nước và không khí.

Theo thống kê của Tổng cục Môi trường (2022), tổng lượng xỉ nhôm phát sinh tại Việt Nam ước tính khoảng 120.000 tấn/năm, tương đương khoảng 10.000 tấn/tháng, chủ yếu đến từ các cơ sở tái chế nhôm quy mô nhỏ và vừa phân bố tại các làng nghề và cụm công nghiệp tái chế [2]. Trong số đó, một trong số địa phương có khối lượng phát sinh lớn như tỉnh Bắc Ninh, nơi tập trung nhiều làng nghề tái chế như: Phong Khê, Phú Lâm, Cát Lái, phát sinh trung bình khoảng 1.800-2.200 tấn/tháng, trong đó phần lớn đến từ các cơ sở thủ công, không có xử lý chất thải hoàn chỉnh [3].

Đặc biệt, làng nghề Mẫn Xá (Yên Phong, Bắc Ninh) được xem là một trong những điểm nóng về tái chế nhôm tại miền Bắc, theo UBND xã Văn Môn năm 2023 ước tính mỗi tháng phát sinh khoảng 600-800 tấn xỉ nhôm, nguyên nhân chủ yếu là do công nghệ còn thô sơ dẫn đến thành phẩm chỉ chiếm 70-80% và còn lại là xỉ nhôm không được thu gom, xử lý gây ảnh hưởng nghiêm trọng tới môi trường [4]. Xỉ nhôm chứa các hợp chất phản ứng mạnh như AlN, Al dư, muối hòa tan (NaCl, KCl, NaF,...) và khí C_2H_2 [5]. Khi gặp nước mưa, AlN thủy phân sinh ra NH_3 có mùi khai độc hại và H_2 dễ cháy nổ, đồng thời các ion F^-, Cl^- hòa tan gây ô nhiễm đất, nước và ảnh hưởng sức khỏe cộng đồng [6]. Hiện nay, phần lớn các cơ sở tái chế nhôm quy mô nhỏ và vừa tại Việt Nam chưa có xử lý xỉ nhôm chuyên biệt, hoặc nếu có thì chưa đạt các quy chuẩn kỹ thuật về môi trường. Xuất phát từ thực trạng đó, nghiên cứu này hướng tới việc ứng dụng công nghệ Octocla trong xử lý xỉ nhôm trong môi trường khép kín hoàn toàn và tự động, nhằm loại bỏ các hợp chất khí độc từ xỉ nhôm như AlN, muối Cl^-, F^-, giảm độc tính, tạo ra lượng xỉ nhôm sạch nhằm tạo ra các sản phẩm tái chế như sản xuất Polyaluminum chloride (PAC),… tránh lãng phí nguồn tài nguyên. Việc phát triển công nghệ này góp phần đề xuất giải pháp xử lý bền vững, thân thiện môi trường, phù hợp với điều kiện của các cơ sở tái chế nhôm tại Việt Nam

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Giải pháp xử lý xỉ nhôm được xây dựng trên nguyên lý ứng dụng lực hút chân không (Vacuum) trong khép kín, nhằm thu gom và xử lý khí thải độc hại cũng như thành phần rắn - lỏng nguy hại phát sinh trong quá trình tái chế nhôm.

Gồm các môđun Octocla: hoà tách, khử khí, trung hòa khí, chiết tách rắn - lỏng - khí, kết nối với thiết bị hút chân không và máy cấp oxy. Các chức năng chính:

- Hút - dẫn lưu khí độc (HCl, HF, NH_3,…) từ xỉ và quá trình phản ứng.
- Chiết tách và lọc rửa xỉ nhôm bằng chân không để loại bỏ muối, hợp chất dễ bay hơi.
- Trung hoà và hấp phụ khí thải trong môđun kín, đảm bảo không phát tán ra môi trường.
- Cấp oxy hỗ trợ phản ứng oxy hóa - khử và làm mềm dung dịch.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Hình 1. Bãi xỉ nhôm tại Mẫn Xá, Văn Môn, Yên Phong, Bắc Ninh

Mẫu xỉ nhôm chưa qua xử lý được thu thập trực tiếp tại khu vực tập kết xỉ thuộc làng nghề tái chế kim loại Mẫn Xá, xã Văn Môn, huyện Yên Phong, tỉnh Bắc Ninh - một điểm nóng về hoạt động tái chế nhôm tại Việt Nam.

Vị trí lấy mẫu: Tại bãi tập kết xỉ ngoài trời, nơi lưu giữ lượng lớn xỉ phát sinh từ nhiều lò nấu chảy nhôm phế liệu khác nhau.

Thời điểm lấy mẫu: Lấy mẫu vào thời điểm sau khi xỉ được thải ra và tập kết không quá 24 giờ, để đảm bảo tính đại diện và hạn chế biến đổi do thời tiết.

2.2.2. Phương pháp thiết kế công nghệ xử lý

Bản chất kỹ thuật của giải pháp xử lý chất thải rắn xỉ nhôm đề xuất cùng trên một thiết bị máy gồm: Octocla phản ứng hoà tách để chứa xỉ nhôm dung tích 33 L (1), Octocla phản ứng loại khí có 2 ngăn (Chứa $Ca(OH)_2$ và ngăn chứa than hoạt tính) (18), Octocla chiết tách lọc loại bỏ tạp chất (2) và Octocla kết tinh phèn (3) sử dụng công nghệ Vacuum - hút chân không khép kín xử lý khí thải độc hại phát sinh trong quá trình nhiệt luyện tái chế xỉ nhôm và khí thải độc hại phát sinh từ chất thải rắn độc hại - xỉ nhôm.

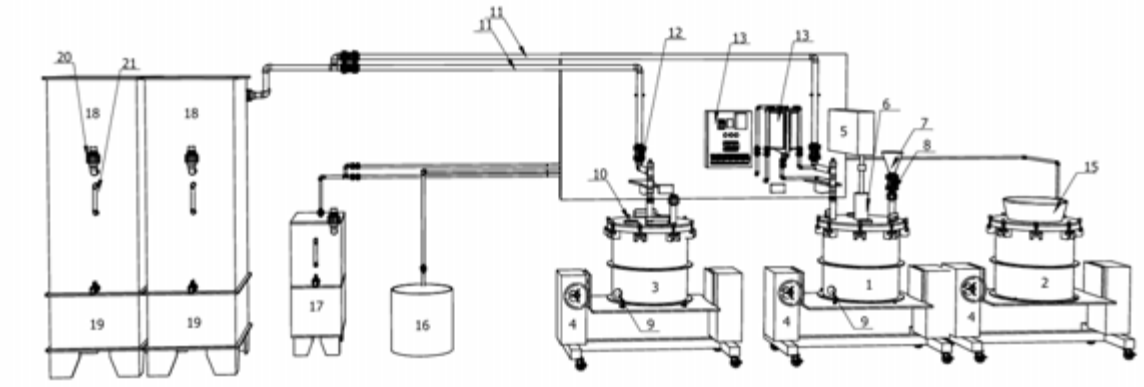
Vật liệu chính tạo công nghệ chủ yếu bằng nhựa PPR, trong đó:

Máy Vacuum - hút chân không: công suất áp suất âm 100 mbar, mức chân không âm tạo ra: 0,9 - 0,95 bar động cơ (50/60 Hz) môtơ 2.200 W (3 Hp), điện áp 380 V.

Thiết bị Octocla khép kín tích hợp khí oxy tự nhiên với nguồn nước, khí thải độc hại với dung dịch kiềm thiết kế bằng nhựa công nghệ chịu nhiệt PPR dày 10-15 mm; H800 × R600 × D800;

Đường ống dẫn lưu khí thải độc hại không có nhiệt độ cao bằng nhựa công nghệ chịu nhiệt PPR: R20 mm, R30 mm, R50 mm, R60 mm.

Đường ống dẫn lưu khí thải độc hại có nhiệt độ cao bằng gạch chịu nhiệt hoặc kim loại Inox 316 chịu nhiệt R20 mm, R30 mm, R50 - 100 mm.



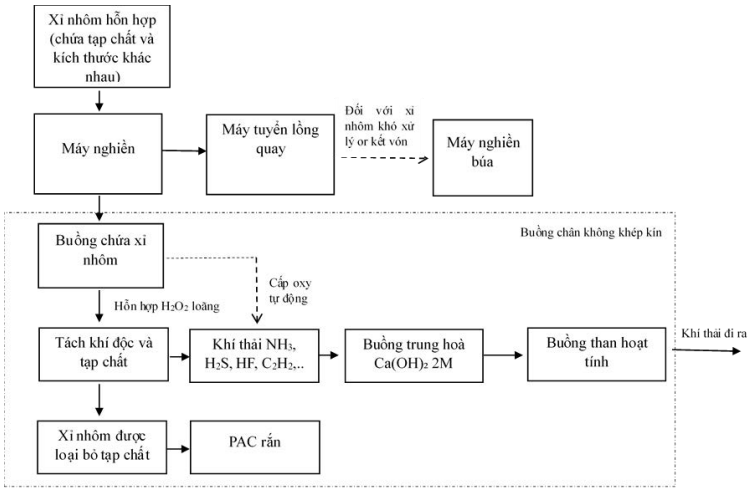
Hình 2. Sơ đồ thiết kế công nghệ Octocla trong tái chế xỉ nhôm khép kín

Ghi chú:

(1). Octocla hoà tách có buồng chứa xỉ nhôm
(2). Octocla chiết tách lọc
(3). Octocla kết tinh phèn
(4). Máy nâng nghiêng đổ
(5). Máy khuấy
(6). Cánh quạt khuấy
(7). Phễu cấp liệu
(8). Van khoá cấp liệu
(9). Thanh cấp nhiệt
(10). Kính quan sát
(11). Ống thoát khí
(12). Van khoá và cấp oxy
(13). Bình chia cấp axit
(14). Bảng điện điều khiển
(15). Phễu lọc chân không
(16). Bồn chứa axit
(17). Máy bơm cấp axit tự động
(18). Octocla trung hoà khí
(19). Máy hút chân không
(20). Phễu chứa dung dịch
(21). Ống điều tiết định lượng

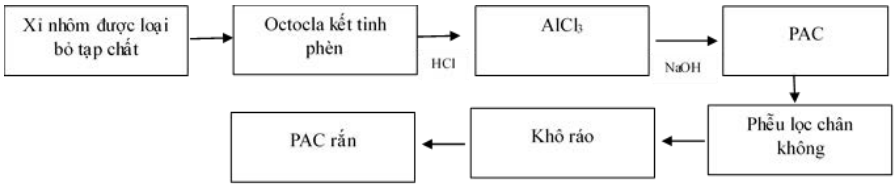
2.2.3. Xây dựng quy trình xử lý khí độc và tái chế xỉ nhôm

Trong bối cảnh nhu cầu xử lý chất thải rắn ngày càng tăng, việc tận dụng xỉ nhôm - một loại phế phẩm từ quá trình tái chế nhôm - để sản xuất PAC không chỉ góp phần giảm thiểu ô nhiễm mà còn mang lại giá trị kinh tế.



Hình 3. Sơ đồ quy trình loại bỏ tạp chất xỉ nhôm và xử lý khí thải

Xỉ nhôm sau khi thu gom từ bãi tập kết thuộc làng nghề Mẫn Xá, xã Văn Môn, huyện Yên Phong, tỉnh Bắc Ninh sẽ được nghiền thô bằng máy nghiền, sau đó phân loại bằng máy lồng quay nhằm loại bỏ tạp chất không mong muốn như rác, sỏi đá,... Tiếp theo, xỉ nhôm được cho vào công nghệ Octocla ở đây các bổ sung hỗn hợp H_2O_2 0,005% để loại các chất tan và ít tan như NaCl, NaF, Na_2S,… ở đây sẽ tạo thành khí độc NH_3, C_2H_2, H_2S. Dòng khí di chuyển tự động sang Octocla phản ứng loại khí có 2 ngăn do chênh lệch áp suất từ hệ thống bơm chân không: chứa $Ca(OH)_2$ 2 M và than hoạt tính. Quy trình này không chỉ giúp xử lý khí thải độc hại từ xỉ nhôm mà còn tận thu được sản phẩm có giá trị ứng dụng cao trong xử lý nước, sản xuất giấy và ngành công nghiệp thực phẩm.



Hình 4. Sơ đồ quy trình tạo PAC rắn từ xỉ nhôm sau khi được loại bỏ tạp chất

Xỉ nhôm sau khi loại bỏ tạp chất được hoà tách trong Octocla bằng HCl để tạo dung dịch $AlCl_3$ tinh khiết, sau đó trung hoà bằng NaOH thu được PAC. Sản phẩm được lọc tách qua chân không, cô đặc và sấy khô tạo PAC rắn có độ tinh khiết cao.

2.2.4. Phương pháp lấy mẫu và phân tích

Tiến hành chọn ngẫu nhiên từ 3 - 5 vị trí khác nhau trong bãi xỉ, đảm bảo các đặc điểm như màu sắc, kích thước hạt, mức độ oxy hóa, độ ẩm,... có sự đại diện cho toàn bộ lô xỉ cần đánh giá. Tại mỗi điểm đã chọn, tiến hành lấy khoảng 2 - 3 kg xỉ tại độ sâu 10 - 30 cm. Tránh lấy lớp bề mặt (đã tiếp xúc lâu với không khí/ẩm) hoặc lớp đã phân hủy mạnh, để đảm bảo mẫu đại diện đúng trạng thái xỉ thực tế. Các mẫu đơn được trộn đều theo nguyên tắc đồng lượng để tạo thành mẫu tổ hợp đại diện. Từ mẫu tổ hợp, lấy ra 18 kg để phục vụ phân tích (chia mẫu theo tiêu chuẩn lấy mẫu đại diện).

Sau khi xỉ nhôm được xử lý bằng công nghệ Octocla, các khí độc như NH_3, H_2S, HF, và C_2H_2 phát sinh được hấp thụ vào dung dịch kiềm $Ca(OH)_2$, than hoạt tính rồi đưa ra ngoài môi trường. Để đánh giá hiệu quả xử lý, cần thực hiện phân tích ba loại mẫu tại Phòng phân tích kiểm nghiệm, Viện nghiên cứu tăng trưởng xanh: (1) mẫu nước hấp thụ sau xử lý, (2) mẫu khí còn lại sau hấp thụ, và (3) mẫu xỉ nhôm sau xử lý và kết quả sẽ được so sánh với QCVN 40:2011/BTNMT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp [7], QCVN 05:2013/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng không khí xung quanh [8].

Bảng 1. Các chỉ tiêu phân tích trong nước thải xử lý xỉ nhôm

STT	Chỉ tiêu phân tích	Phương pháp phân tích/ thiết bị phân tích
1	Amoniac (NH_3)	Xác định bằng máy chưng cất đạm tự động Gerhardt - Đức
2	Hydro sulfua (H_2S)	Xác định bằng phương pháp quang phổ - Lambda 365 (TCVN 4567:1988 [9])
3	Hydro florua (HF)	Xác định bằng phương pháp quang phổ - Lambda 365 (TCVN 6490:1999 [10])
4	Axetilen (C_2H_2)	Xác định bằng máy sắc ký khí GC/MSMS (NIOSH Method 1500 [11])

Bảng 2. Các chỉ tiêu phân tích trong khí thải xử lý xỉ nhôm

STT	Chỉ tiêu phân tích	Phương pháp phân tích/ thiết bị phân tích
1	Amoniac (NH_3)	Xác định bằng phương pháp chuẩn độ
2	Hydro sulfua (H_2S)	Phương pháp hấp thụ H_2S vào dung dịch $Cd(OH)_2$ → tạo CdS → đo màu hoặc trọng lượng (TCVN 8361:2010 [12])
3	Hydro florua (HF)	Hấp thụ HF vào dung dịch NaOH → đo F^- bằng điện cực chọn lọc ion hoặc chuẩn độ (TCVN 7243:2003 [13])
4	Axetilen (C_2H_2)	Phân tích bằng sắc ký khí (GC/MSMS) - dành cho khí kỹ thuật, có thể áp dụng nguyên lý GC cho khí thải chứa C_2H_2 (NIOSH Method 1500)
5	Mùi vị	Đánh giá mùi khí thải bằng phương pháp cảm quan - hội đồng cảm quan, xác định ngưỡng phát hiện mùi (TCVN 7222:2002 [15])

Bảng 3. Các chỉ tiêu phân tích trong thành phần trong xỉ nhôm sau xử lý

STT	Chỉ tiêu phân tích	Phương pháp phân tích/ thiết bị phân tích
1	Nhôm oxit (Al_2O_3)	Phân tích kim loại bằng ICP-MS sau vô cơ hoá (US EPA Method 6020B [16])
2	Silic oxit (SiO_2)	Phân tích kim loại bằng ICP-MS sau vô cơ hoá (US EPA Method 6020B)
3	Sắt oxit (Fe_2O_3)	Phân tích kim loại bằng ICP-MS sau vô cơ hoá (US EPA Method 6020B)
4	Canxi oxit (CaO)	Phân tích kim loại bằng ICP-MS sau vô cơ hoá (EPA Method 3051A [17])
5	Magie oxit (MgO)	Phân tích kim loại bằng ICP-MS sau vô cơ hoá (EPA Method 3051A)
6	Các chất không tan	Phân tích bằng phương pháp trọng lượng (TCVN 6434-1:1998 [18])
7	Các chất hoà tan	Phân tích bằng phương pháp trọng lượng (TCVN 6434-1:1998)
8	Độ ẩm	Phân tích bằng phương pháp trọng lượng (TCVN 4196:2012 [19])

2.2.5. Phương pháp đánh giá hiệu quả xử lý nước thải của PAC từ xỉ nhôm

Hình 5. Vị trí lấy mẫu tại kênh chứa nước thải của cụm công nghiệp Kiêu Kỵ, Gia Lâm, Hà Nội.

Để đánh giá hiệu quả xử lý của PAC điều chế từ xỉ nhôm, nhóm nghiên cứu tiến hành lấy 500 mL mẫu nước thải tại kênh thoát nước của cụm công nghiệp Kiêu Kỵ (Gia Lâm, Hà Nội). Mẫu được bảo quản trong chai nhựa và tiến hành thí nghiệm theo quy trình sau: chia mẫu thành ba bình tam giác, mỗi bình chứa 150 mL nước thải, ký hiệu lần lượt là CT0, CT1 và CT2. Trong đó, CT1 được bổ sung 0,02 g PAC tổng hợp từ xỉ nhôm, CT2 bổ sung 0,02 g PAC thương mại, còn CT0 là mẫu đối chứng không bổ sung chất keo tụ. Các mẫu được khuấy trộn đều, để lắng yên trong 20 phút, sau đó đo độ đục bằng máy đo độ đục HACH 2100Q nhằm so sánh hiệu quả keo tụ giữa các mẫu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá hiệu quả xử lý khí độc từ quá trình làm sạch xỉ nhôm bằng công nghệ Octocla

Hiện nay, tại Việt Nam, lượng xỉ nhôm sinh ra từ các cơ sở tái chế nhôm ngày càng gia tăng, đặc biệt tập trung tại các làng nghề như Mẫn Xá (Bắc Ninh), Văn Môn (Yên Phong),... Sau khi được xử lý sơ bộ (thường là làm nguội, phân loại, hoặc hấp phụ khí độc), phần lớn xỉ nhôm vẫn chưa được quản lý chặt chẽ theo quy định chất thải nguy hại. Nhiều cơ sở xử lý sơ bộ nhưng không có tiêu thụ hoặc phương án tái sử dụng hợp lý, chất thải không được thu gom hoặc ký kết với các đơn vị có chức năng xử lý dẫn đến việc tồn trữ tạm thời ngoài trời, đổ thải trực tiếp ra môi trường, hoặc chôn lấp không kiểm soát, tiềm ẩn nguy cơ phát

sinh khí độc (NH_3, HF, H_2S,...) khi tiếp xúc với nước và gây ô nhiễm đất, nước ngầm, không khí xung quanh [20].

Hình 6. Xử lý xỉ nhôm bằng công nghệ Octocla

Kết quả phân tích dung dịch hấp thụ khí thải từ quá trình xử lý xỉ nhôm bằng dung dịch $Ca(OH)_2$ 2,0 M cho thấy chỉ tiêu H_2S đạt 19,17 mg/L, vượt quy chuẩn QCVN 40:2011/BTNMT cột B tới 38 lần, trong khi HF được xử lý hiệu quả (0,25 mg/L < 10 mg/L). Nồng độ NH_3 (13,2 mg/L) và C_2H_2 (83,33 mg/L) cũng ghi nhận ở mức cao, dù chưa có giới hạn quy định. Điều này cho thấy việc sử dụng công nghệ Octocla khép kín tạo buồng chân không làm cho dòng khí lưu động cùng một hướng, giúp đẩy nhanh các quá trình phản ứng hoá học, hấp phụ trên bề mặt than hoạt tính tốt hơn và tích hợp, tự động hoá các công đoạn sẽ rút gắn thời gian.

$$NH_3 + Ca(OH)_2 \text{ (không phản ứng - chỉ hấp phụ)} \quad (1)$$

$$HF + Ca(OH)_2 \rightarrow CaF_2\downarrow + 2H_2O \text{ (phản ứng hoàn toàn Fluoric)} \quad (2)$$

$$H_2S + Ca(OH)_2 \rightarrow CaS\downarrow + 2H_2O \quad (3)$$

$$C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H_2 \text{ (hấp thụ trên bề mặt than hoạt tính)} \quad (4)$$

Trong quá trình xử lý xỉ nhôm bằng công nghệ Octocla, hợp chất nhôm nitrua (AlN) một thành phần phản ứng mạnh và sinh khí độc được chuyển hóa dần thành các dạng nhôm hydroxide và oxide ổn định hơn. Cơ chế phản ứng diễn ra theo hai giai đoạn chính: thủy phân và oxy hóa.

Ở điều kiện có ẩm và tác nhân oxy hóa nhẹ (H_2O_2), phản ứng thủy phân khởi đầu như sau:

$$AlN + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NH_3\uparrow$$

Quá trình này giải phóng amoniac, đồng thời tạo thành kết tủa $Al(OH)_3$ dạng gel. Dưới tác động của nhiệt và môi trường hút chân không, áp suất riêng phần của khí NH_3 giảm mạnh, kéo cân bằng phản ứng theo hướng tạo sản phẩm, giúp tăng hiệu suất chuyển hóa AlN.

$$Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O\uparrow$$

Giai đoạn thứ hai là oxy hóa - khử, khi $Al(OH)_3$ bị khử nước tạo oxit ổn định: Môi trường chân không - oxy hóa trong hệ Octocla giúp loại bỏ nhanh hơi nước và khí sinh ra, duy trì nhiệt độ phản ứng thấp hơn so với nung thông thường (~120-150 °C so với > 300 °C), đồng thời ngăn cản tái hấp phụ NH_3 và H_2S. Nhờ đó, hàm lượng Al_2O_3 trong xỉ tăng từ 51,3% lên 74,4%, chứng tỏ quá trình chuyển hóa AlN diễn ra hiệu quả và ổn định, tạo tiền đề quan trọng cho giai đoạn tổng hợp PAC. Tuy nhiên, hệ hấp thụ hiện tại chưa đủ khả năng kiểm soát triệt để khí độc sinh ra từ xỉ nhôm, nguyên nhân có thể do áp suất tạo ra bởi hệ thống chân không quá mạnh dẫn đến dòng khí chưa đủ thời gian để các quá trình phản ứng và hấp phụ diễn ra hoàn toàn, các phản ứng lần lượt như sau:

$$NH_3 + Ca(OH)_2 \text{ (không phản ứng - chỉ hấp phụ)} \quad (1)$$

$$HF + Ca(OH)_2 \rightarrow CaF_2\downarrow + 2H_2O \text{ (phản ứng hoàn toàn fluoric)} \quad (2)$$

$$H_2S + Ca(OH)_2 \rightarrow CaS\downarrow + 2H_2O \quad (3)$$

$$C_2H_2 \text{ (hấp thụ trên bề mặt than hoạt tính)} \quad (4)$$

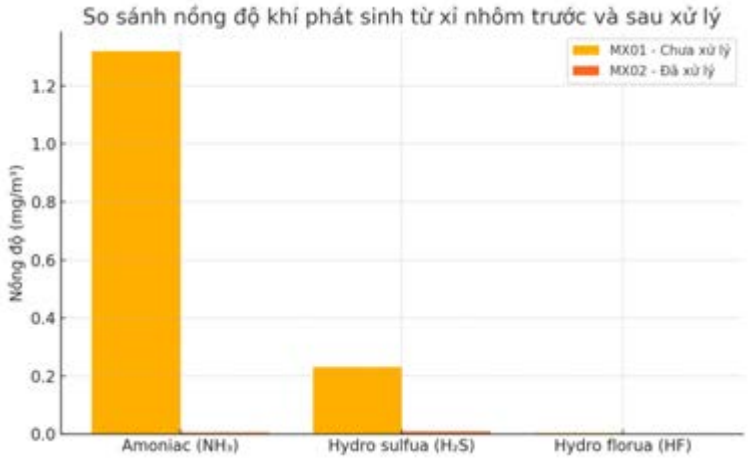
Bảng 4. Kết quả phân tích dung dịch hấp thụ khí thải trong quá trình xử lý xỉ nhôm

STT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Kết quả	QCVN 40:2011/ BTNMT
			NT24.06	CỘT B
1	Axetilen (C_2H_2)	mg/L	83,33	-
2	Amoniac (NH_3)	mg/L	13,2	-
3	Hydro sulfua (H_2S)	mg/L	19,17	0,5
4	Hydro fluoric (HF)	mg/L	0,25	10

Chú giải: - : Không có quy định trong QCVN 40:2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp.

Do đó, để xử lý hiệu quả hỗn hợp dung dịch sau hấp thụ khí trong Octocla chúng tôi thiết kế thêm các ngăn để xử lý từng chất trước khi thải ra ngoài môi trường.

Trong nghiên cứu này, công nghệ được áp dụng là một tổ hợp xử lý tích hợp gồm: trung hòa - rửa - hấp phụ - đóng rắn, nhằm kiểm soát đồng thời cả quá trình phát sinh khí độc và rò rỉ chất hòa tan. Kết quả thử nghiệm cho thấy, mẫu xỉ nhôm chưa xử lý (MX01) phát sinh NH_3 ở mức 1,32 mg/m³, H_2S là 0,23 mg/m³, HF là 0,003 mg/m³ và có mùi khai hăng nồng. Trong khi đó, mẫu xỉ sau xử lý (MX02) không còn mùi và các khí độc đều không phát hiện (KPH), dưới giới hạn phát hiện của thiết bị (MDL NH_3 < 0,005 mg/m³; H_2S < 0,008 mg/m³; HF < 0,002 mg/m³).



Hình 7. Biểu đồ so sánh nồng độ các chất khí chưa xử lý và sau xử lý xỉ nhôm

Như vậy, so với các phương pháp xử lý truyền thống, công nghệ hiện tại cho thấy ưu thế rõ rệt khi kiểm soát hiệu quả khí độc trong một quy trình khép kín.

3.2. Đánh giá hiệu quả tái chế xỉ nhôm thành PAC từ Bãi xỉ nhôm tại Mẫn Xá, Văn Môn, Yên Phong, Bắc Ninh

Một số đơn vị bắt đầu triển khai các công nghệ xử lý và tái sử dụng xỉ nhôm như: sử dụng làm nguyên liệu sản xuất vật liệu xây dựng (gạch không nung, bê tông nhẹ), hoặc làm phụ gia luyện kim sau khi loại bỏ tạp chất [21]. Tuy nhiên, các mô hình này vẫn còn hạn chế do lượng xỉ nhôm tồn dư rất lớn đòi hỏi lượng sản phẩm tạo ra phải đa dạng, tính ứng dụng cao và có nguồn tiêu thụ nhiều để khuyến khích, tạo động lực sản xuất,… nhằm hạn chế thực trạng đổ trộm, chôn lấp trái phép. Tần suất vi phạm cao và diễn ra với số lượng lớn, cho thấy mức độ nghiêm trọng và phổ biến của tình trạng đổ trộm, san lấp trái phép chất thải rắn công

nghiệp tại các địa phương. Tại Bắc Ninh, tháng 3/2025, gần 123 tấn xỉ nhôm bị đổ trộm ra đồng ruộng cũng cho thấy sự tái diễn của hình thức vi phạm này [22].

Bên cạnh mục tiêu xử lý và tái chế xỉ nhôm một cách an toàn, nghiên cứu này còn hướng tới việc tận dụng nguồn thải để tạo ra các sản phẩm có giá trị như PAC ở hai dạng: bột và tinh thể để phục vụ cho xử lý môi trường.

Bảng 5. Thành phần hóa học của xỉ nhôm

STT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Kết quả	
			Xỉ chưa làm sạch	Xỉ đã làm sạch
1	Al_2O_3	%	51,3	74,4
2	SiO_2	%	2,3	5,7
3	Fe_2O_3	%	0,9	3,8
4	CaO	%	1,2	4,5
5	MgO	%	0,8	3,7
6	Các chất không tan (sỏi, đá,… hợp chất trơ)	%	25,8	7,7
7	Các chất hòa tan	%	15,8	0
8	Độ ẩm	%	0,9	0,2

Thành phần hóa học của xỉ nhôm trước và sau khi làm sạch được trình bày trong Bảng 5. Kết quả cho thấy hàm lượng Al_2O_3 tăng đáng kể từ 51,3% lên 74,4% sau quá trình xử lý, chứng tỏ các tạp chất không mong muốn đã được loại bỏ hiệu quả. Đồng thời, hàm lượng các oxit kim loại khác như SiO_2, Fe_2O_3, CaO và MgO đều tăng nhẹ, cho thấy sự tập trung tương đối do khối lượng tổng giảm sau khi làm sạch. Đáng chú ý, các chất hòa tan (chủ yếu là muối NaCl, NaF, KCl, Na_2S,…) đã được loại bỏ hoàn toàn (giảm từ 15,8% xuống 0%), và hàm lượng chất không tan (sỏi, đá, hợp chất trơ,…) cũng giảm mạnh từ 25,8% xuống còn 7,7%. Kết quả này cho thấy quy trình làm sạch đã loại bỏ phần lớn tạp chất hòa tan và các tạp chất, giúp nâng cao hàm lượng nhôm hoạt tính - điều kiện quan trọng để tổng hợp PAC có hiệu quả keo tụ cao.

Như vậy, xỉ nhôm sau khi làm sạch có hàm lượng Al_2O_3 cao, tạp chất thấp, phù hợp để sử dụng làm nguyên liệu trong quá trình tổng hợp polyaluminum chloride (PAC). Việc tận dụng nguồn xỉ này không chỉ góp phần giảm thiểu chất thải rắn công nghiệp mà còn mang lại giá trị kinh tế và bảo vệ môi trường thông qua việc tái chế thành chất keo tụ sử dụng trong xử lý nước thải.

Hình 8. Xỉ nhôm trước khi làm sạch và sau khi làm sạch bằng công nghệ Octocla

Với 18 kg xỉ nhôm và hiệu suất phản ứng thực tế khoảng 80,75%, có thể thu được: 15,0 kg phèn nhôm dạng bột và 10,0 kg phèn nhôm dạng tinh thể với tổng: 25,0 kg phèn nhôm. Phèn nhôm dạng tinh thể và dạng bột khác nhau chủ yếu ở quy trình tạo thành và tính chất vật lý. Dạng tinh thể được kết tinh từ dung dịch sau phản ứng bằng cách làm nguội chậm, tạo ra các hạt trong suốt hoặc trắng ngà, thường ngậm nước và tan chậm. Trong khi đó, dạng bột được tạo ra bằng cách cô đặc và sấy khô nhanh, cho ra sản phẩm khô, mịn, tan nhanh hơn trong nước. Dạng tinh thể thích hợp cho xử lý nước cấp ổn định, còn dạng bột ưu tiên trong xử lý nước thải công nghiệp cần phản ứng nhanh.

Sản phẩm PAC tái chế có hàm lượng nhôm hoạt tính cao (10-12% Al_2O_3), giúp hiệu suất loại bỏ độ đục đạt 80,4% so với 76,7% của mẫu đối chứng. Chi phí sản xuất PAC từ xỉ nhôm ước khoảng 3.000-3.500

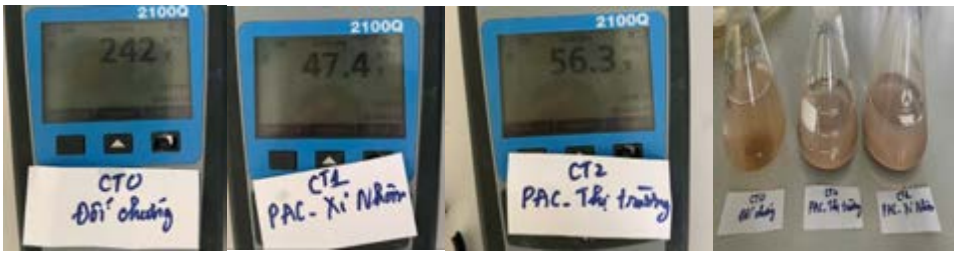
VNĐ/kg, thấp hơn 35-40% so với sản phẩm thương mại, đồng thời giảm đáng kể lượng khí độc và chất thải rắn phát sinh. Hơn nữa, theo nghiên cứu đánh giá khả năng sử dụng xỉ nhôm chế tạo gạch cho các công trình văn hoá năm 2024, xỉ nhôm sau xử lý thể hiện tiềm năng ứng dụng cao trong sản xuất gạch không nung nhờ thành phần giàu oxit nhôm 40-60% cùng với các oxit hỗ trợ như SiO_2, CaO và MgO. Các chất không tan chiếm 25,8% đóng vai trò như cốt liệu khoáng, góp phần tăng độ bền cơ học, trong khi tỷ lệ chất hòa tan thấp (15,8%) và độ ẩm chỉ 0,9% giúp dễ dàng phối trộn và định hình sản phẩm. Với vai trò là phụ gia khoáng, xỉ nhôm có thể thay thế khoảng 20 - 30% tổng khối lượng phối liệu, kết hợp cùng xi măng [23].

Do đó, việc tái sử dụng xỉ nhôm sau xử lý để sản xuất phèn nhôm mang lại giá trị kinh tế, mà còn mở ra hướng đi bền vững trong quản lý chất thải rắn công nghiệp, góp phần hạn chế tình trạng đổ trộm, chôn lấp trái phép đang diễn ra ngày càng nghiêm trọng tại nhiều địa phương nói chung và làng nghề Mẫn Xá nói riêng.

Hình 9. Polyaluminum chloride (PAC) được tạo ra từ xỉ nhôm sau khi xử lý bằng công nghệ Octocla

3.3. Đánh giá hiệu quả xử lý nước thải của PAC từ xỉ nhôm

Sau khi PAC được tổng hợp từ xỉ nhôm bằng quy trình hoà tách - trung hoà và cô đặc dung dịch, sản phẩm thu được, được sử dụng để đánh giá khả năng xử lý nước thải. Thí nghiệm được tiến hành trên mẫu nước thải thu tại kênh tiếp nhận nước thải của cụm công nghiệp Kiêu Kỵ (Gia Lâm, Hà Nội).



Hình 10. Kết quả đo độ đục sau khi xử lý bằng PAC

Kết quả đo độ đục sau xử lý được trình bày trong Hình 10 Mẫu đối chứng CT0 có độ đục 242 NTU, trong khi CT1 và CT2 lần lượt có giá trị 47,4 và 56,3 NTU. Từ đó, hiệu suất loại bỏ độ đục đạt 80,4% đối với PAC từ xỉ nhôm và 76,7% đối với PAC thương mại. Kết quả này cho thấy khả năng keo tụ - tạo bông tốt trong nước thải. Hiệu suất vượt trội của PAC từ xỉ nhôm có thể liên quan đến hàm lượng polycation Al_{13} cao, có khả năng trung hòa điện tích và hấp phụ mạnh, góp phần làm giảm độ đục đáng kể của nước sau xử lý.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu quả của công nghệ Octocla trong xử lý và tái chế xỉ nhôm phát sinh từ hoạt động tái chế thủ công tại làng nghề Mẫn Xá, Bắc Ninh. Quá trình xử lý trong hệ thống chân không khép kín đã loại bỏ khí độc NH_3, H_2S, HF và C_2H_2, đồng thời làm sạch xỉ nhôm, giúp tăng hàm lượng Al_2O_3 lên 74,4%, đáp ứng yêu cầu để sản xuất PAC. Sản phẩm PAC tái chế dùng trong xử lý nước thải có thể loại bỏ độ đục trên 80% so với trước xử lý, góp phần giảm chi phí hóa chất trong xử lý nước. Với 18 kg xỉ nhôm đầu vào, hệ thống thu được khoảng 25 kg phèn nhôm (dạng bột và tinh thể), đồng thời phần cặn trơ còn lại có thể tái sử dụng trong sản xuất gạch không nung. Công nghệ Octocla không chỉ giải quyết vấn đề ô

nhiễm từ xỉ nhôm mà còn tạo giá trị kinh tế - môi trường kép, hướng đến mô hình kinh tế tuần hoàn và phát triển bền vững cho các cụm làng nghề tái chế kim loại tại Việt Nam.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn Công ty TNHH Hiếu Thảo Golden, Huyện Gia Lâm, Thành phố Hà Nội đã tạo điều kiện thực nghiệm, đầu tư thiết kế công nghệ và đồng hành trong quá trình triển khai thử nghiệm tại Mẫn Xá, Văn Môn, Yên Phong, Bắc Ninh

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Hùng, Trần Đức Thắng (2021). Hiện trạng và xu hướng phát triển ngành tái chế nhôm phế liệu tại Việt Nam. Tạp chí Công nghiệp Hóa chất, số 6, tr. 25–31.
2. Tổng cục Môi trường (2022). Báo cáo hiện trạng môi trường quốc gia giai đoạn 2020–2022: Quản lý chất thải rắn công nghiệp và làng nghề. Bộ Tài nguyên và Môi trường, Hà Nội.
3. Sở Tài nguyên và Môi trường Bắc Ninh (2023). Báo cáo công tác bảo vệ môi trường tại các làng nghề tái chế tỉnh Bắc Ninh năm 2023. Bắc Ninh.
4. Ủy ban Nhân dân xã Văn Môn (2023). Báo cáo tình hình phát sinh và quản lý chất thải rắn tại làng nghề Mẫn Xá. Văn Môn, Yên Phong, Bắc Ninh.
5. Zhao, B., Zhang, X., & Chen, J. (2020). Characteristics and Environmental Risk Assessment of Aluminum Dross. Journal of Hazardous Materials, 389, 121885.
6. Lin, C., Wang, J., & Li, T. (2019). Hydrolysis Behavior of Aluminum Nitride and its Impact on the Environment. Environmental Science and Pollution Research, 26(15), 15237–15245.
7. Bộ Tài nguyên và Môi trường (2011). QCVN 40:2011/BTNMT – Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp. Hà Nội.
8. Bộ Tài nguyên và Môi trường (2013). QCVN 05:2013/BTNMT – Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng không khí xung quanh. Hà Nội.
9. Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 4567:1988 - Phương pháp xác định hàm lượng sunfua và sunfat.
10. Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 6490:1999 - Xác định florua - xác định tổng florua liên kết với các chất vô cơ sau khi phân huỷ và chưng cất.
11. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Hydrocarbons, BP 36-216 °C: Method 1500, Issue 3 (15 March 2003). In: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th Edition. U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, Cincinnati, OH.
12. Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 8361:2010 - Khí dầu mỏ hóa lỏng (lpg) – phương pháp phát hiện hydro sulfua (phương pháp chì axetat)
13. Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 7243:2003 - Phương pháp xác định nồng độ axit flohydric (HF) trong khí thải
14. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Hydrocarbons, BP 36-216 °C: Method 1500, Issue 3 (15 March 2003). In: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th Edition. U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, Cincinnati, OH
15. Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 7222 : 2002 - Yêu cầu chung về môi trường đối với các trạm xử lý nước thải sinh hoạt tập trung.
16. U.S. EPA (2014). Method 6020B: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). In: Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846). United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
17. U.S. EPA (2007). Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. In: Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846). United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
18. Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 7273 : 2003 - Xác định chất không tan trong đường trắng bằng phương pháp lọc màng.

19. Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 4196:2012 - Phương pháp xác định - độ ẩm và độ hút ẩm trong phòng thí nghiệm.
20. Nguyễn Văn Hùng, Trần Đức Thắng (2021). *Quản lý và xử lý xỉ nhôm tại các làng nghề tái chế Việt Nam: Thực trạng và giải pháp.* Tạp chí Môi trường & Phát triển, 18(4), 45–54.
21. Lê Thị Hương, Trần Minh Hoàng (2022). Ứng dụng xỉ nhôm trong sản xuất vật liệu xây dựng và luyện kim: Thực trạng và tiềm năng. Tạp chí Khoa học Vật liệu & Công nghệ, 17(3), 55–63.
22. Sở Tài nguyên và Môi trường Bắc Ninh (2025). Báo cáo tình trạng xả thải xỉ nhôm trái phép tại tỉnh Bắc Ninh – Tháng 3/2025. Bắc Ninh: Sở TN&MT Bắc Ninh.

Application of Octocla Technology for Aluminum Dross Recycling in a Green Chemistry Approach

Abstract. This paper presents the application of Octocla technology - a closed vacuum leaching, degassing, and extraction system - for the treatment of aluminum dross generated from the craft village of Mẫn Xá, Bắc Ninh Province, Vietnam. The aluminum dross was collected, purified, and recycled into polyaluminum chloride (PAC) for use in wastewater treatment. Experimental results indicate that the Octocla system effectively removed toxic gases such as NH_3, H_2S, HF, and C_2H_2, with post-treatment concentrations meeting the permissible limits prescribed in QCVN 05:2013/BTNMT. Chemical composition analysis revealed an increase in Al_2O_3 content from 51.3% to 74.4%, accompanied by a substantial reduction in both soluble and insoluble impurities. The synthesized PAC exhibited a turbidity removal efficiency of 80.4%, demonstrating its potential applicability in industrial wastewater treatment. This paper underscores the potential of Octocla technology as a green, sustainable, and circular chemical approach for aluminum dross management in Viet Nam.

Keywords: Octocla technology, aluminum dross treatment, aluminum dross pollution, polyaluminum chloride, Man Xa craft village.

DOI: 10.15625/vap.2025.0167

Hoạt tính kháng khuẩn trên *Bacillus subtilis* và *Staphylococcus aureus* của các sợi nano silica tổng hợp từ vỏ trấu

Nguyễn Giang Nam[1,2], Nguyễn Thanh Bình[3], Đinh Thị Hà[4], Lê Nhật Quyền Minh[4], Nguyễn Mậu Thành[5,*]

[1]*Sở Giáo dục và Đào tạo Quảng Trị, 187 Hữu Nghị, Đồng Hới, Quảng Trị, Việt Nam*

[2]*Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Phú Nhuận, thành phố Huế, Việt Nam*

[3]*Viện Nghiên cứu Hạt nhân, 01 Nguyên Tử Lực, Lâm Viên Đà Lạt, Lâm Đồng, Việt Nam*

[4]*Trường THPT Quảng Ninh, Trường Ninh, Quảng Trị, Việt Nam*

[5]*Trường Đại học Quảng Bình, 18 Nguyễn Văn Linh, Đồng Thuận, Quảng Trị, Việt Nam*

[*]Email: *thanhnm@quangbinhuni.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Vi khuẩn đang trở nên kháng thuốc nhanh hơn tốc độ con người tạo ra các phương pháp điều trị mới. Trong những năm gần đây, vi khuẩn không đáp ứng với thuốc kháng sinh ngày càng phổ biến. Các trường hợp nhiễm trùng do những vi khuẩn này gây ra đang gia tăng, làm tăng nguy cơ nhiễm trùng không thể điều trị được [1]. *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) là vi khuẩn Gram dương hình que, có khả năng phát triển thành chuỗi ngắn và biệt hóa thành nội bào tử – một dạng tế bào ở trạng thái ngủ đông, không phân chia nhưng được bao bọc bởi cấu trúc bền vững, cho phép tồn tại trong các điều kiện khắc nghiệt [2]. Đặc tính hình thành bào tử và màng sinh học của *B. subtilis* đã được ghi nhận là những yếu tố quan trọng, thu hút nhiều sự quan tâm trong nghiên cứu [3]. Ngoài ra, *Bacillus* còn được xác định là tác nhân gây nhiễm trùng máu liên quan đến ống thông, trong đó nguy cơ cao nhất thường gặp ở các ống thông ngoại vi được sử dụng để truyền dung dịch axit amin – môi trường thuận lợi cho sự tăng trưởng nhanh chóng của vi khuẩn này [4]. Bên cạnh đó, *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) cũng là vi khuẩn Gram dương nhưng có hình cầu, thường sắp xếp thành từng cụm, tụ lại giống chùm nho nên được gọi là tụ cầu vàng. Đây là một tác nhân gây bệnh nghiêm trọng, nó có khả năng gây ra nhiều loại nhiễm trùng khác nhau như viêm phổi, viêm nội tâm mạc, viêm tủy xương, nhiễm trùng da và mô mềm, cũng như nhiễm trùng huyết [5]. Và nguy cơ nhiễm trùng do *S. aureus* đã gia tăng đáng kể không chỉ ở người mà còn ở động vật, nên trở thành vấn đề đáng lo ngại cho sức khỏe cộng đồng [6]. Không những vậy, *S. aureus* cũng giống như các vi khuẩn khác, nó có khả năng phát triển tính kháng thuốc mạnh mẽ, cho phép chúng kháng lại hầu hết các loại kháng sinh mà chúng từng tiếp xúc, từ đó làm phức tạp hóa đáng kể công tác điều trị và kiểm soát nhiễm khuẩn [7]. Để đối phó với thách thức do các vi khuẩn trên gây ra, nhiều hướng nghiên cứu đã được triển khai nhằm phát triển các chiến lược điều trị thay thế hoặc bổ trợ cho kháng sinh truyền thống chẳng hạn như: Thể thực khuẩn [8], vắc xin phòng ngừa [9], kháng thể đơn dòng [10], endolysin tái tổ hợp [11], peptide kháng khuẩn [12], các hợp chất có nguồn gốc thực vật tự nhiên [13], hay vật liệu nano [14]. Trong số đó thì sử dụng vật liệu nano (với kích thước < 100 nm) là một trong những phương pháp mới nổi lên như một nền tảng đầy hứa hẹn để điều trị nhiễm trùng do vi khuẩn gây ra, biến chúng thành tác nhân kháng khuẩn hiệu quả. Bởi diện tích bề mặt riêng lớn là một đặc trưng quan trọng của vật liệu nano, xuất phát từ kích thước hạt siêu nhỏ và hoạt tính bề mặt cao [15]. Những đặc điểm này mang lại nhiều lợi ích và cải tiến đáng kể trong các ứng dụng thực tế của chúng [16]. Các sợi nano silica (NPs SiO_2) sở hữu nhiều ưu điểm nổi bật nhờ cấu trúc bề mặt giàu nhóm silanol (Si–OH), cho phép chúng dễ dàng được chức năng hóa và có khả năng tương tác mạnh với các phân tử sinh học như protein, nucleic acid và thuốc kháng sinh. Nhờ kích thước ở thang nanomet, diện tích bề mặt riêng lớn, cấu trúc xốp, và khả năng tương tác sinh học cao nên được ứng dụng nhiều trong xúc tác, hấp phụ, kháng khuẩn và chống ung thư [17]. Đặc biệt, khả năng mang thuốc với tải trọng cao và phân phối có mục tiêu giúp sợi nano silica không chỉ nâng cao hiệu quả điều trị mà còn cải thiện đặc tính dược động học của dược phẩm. Từ đó có thể giảm nhu cầu sử dụng liều thuốc lớn như trong các phác đồ điều trị truyền thống, qua đó hạn chế

tác dụng phụ và nâng cao độ an toàn cho bệnh nhân [18]. Tuy nhiên, việc tổng hợp sợi nano silica từ nguồn sinh khối tự nhiên vẫn còn hạn chế. Trong khi đó, tro trấu là một phụ phẩm giàu silica (> 60% SiO_2), carbon (10 – 40%) và khoáng chất [19]. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi đề xuất quy trình thủy nhiệt để tổng hợp sợi nano silica từ vỏ trấu, đây là nguồn phế phẩm nông nghiệp dồi dào với sự hỗ trợ của muối $Zn(NO_3)_2$ nhằm định hướng cấu trúc dạng sợi và nghiên cứu hoạt tính kháng khuẩn *B. subtilis* và *S. aureus* của nó. Và việc lựa chọn hai chủng Gram dương nhằm đánh giá bước đầu hiệu quả kháng khuẩn của sợi nano silica, do đặc điểm thành tế bào của nhóm này dễ cảm ứng với các gốc oxy hóa tự do sinh ra trên bề mặt vật liệu.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

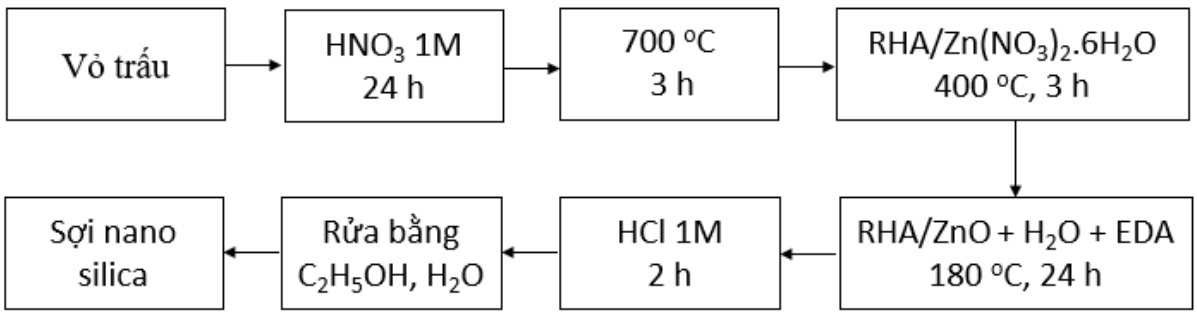
2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết được mua từ Hãng Merck, Đức gồm: Nitric acid ($HNO_3 \geq 65\%$), zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O \geq 99\%$), dimethyl sulfoxide ($(CH_3)_2SO \geq 99{,}5\%$ (DMSO)). Còn hydrochloric acid **(**HCl ≥ 37%), ethylene diamine ($C_2H_4(NH_2)_2 \geq 99\%$), ethanol ($C_2H_5OH \geq 99{,}7\%$) được mua từ hãng Guangzhou, Trung Quốc. Nước cất hai lần (cất trên thiết bị cất nước Fistream Cyclon, England) được sử dụng để pha chế hóa chất và tráng, rửa các dụng cụ thủy tinh. Quá trình tổng hợp vật liệu và khảo sát đặc tính được thực hiện trên bộ thủy nhiệt (Autoclave), tủ sấy nhiệt độ cao 500 °C điều khiển nhiệt độ (Xingchen, Trung Quốc), máy khuấy từ gia nhiệt (IKA C-MAG HS7) và thiết bị đo hoạt tính kháng khuẩn theo phương pháp khuếch tán trên đĩa thạch.

Nghiên cứu vật liệu tổng hợp được bằng các phương pháp vật lý hiện đại như: Hình thái sản phẩm quan sát bằng quét kính hiển vi điện tử (SEM) được thực hiện trên SEM-JEOL-JSM 5410 LV (Nhật Bản) ở 10 kV. Vật liệu được nhận dạng bởi phổ hồng ngoại và ghi trên máy IR-Prestige-21 (Shimadzu) trong khoảng 400 - 4500 cm^{-1}. Phổ phân tích nhiệt lượng quét vi sai (DSC) được thực hiện trên máy Setaram Labsys DSC 131 (Pháp), đo trong môi trường không khí (Air). Thế Zeta của mẫu được xác định bằng thiết bị ZEN 3600, hãng Malvern (Anh) và được tiến hành ở nhiệt độ phòng.

2.2. Tổng hợp sợi nano silica từ vỏ trấu bằng phương pháp thuỷ nhiệt

Quá trình tổng hợp sợi nano silica từ vỏ trấu bằng phương pháp thuỷ nhiệt được chúng tôi thực hiện qua bốn bước chính và mô tả qua sơ đồ sau:



Bước 1. Tiền xử lý vỏ trấu bằng dung dịch HNO_3 1 M trong 24 giờ: Vỏ trấu tự nhiên chứa nhiều tạp chất kim loại (Fe, Ca, K, Mg,...) và các hợp chất hữu cơ có thể ảnh hưởng đến độ tinh khiết của silica. Sở dĩ HNO_3 được chọn thay vì HCl do khả năng oxy hóa mạnh hơn, giúp phân hủy lignin và cellulose hiệu quả, đồng thời loại bỏ các ion kim loại nặng thông qua cơ chế oxy hóa – hòa tan. Nồng độ 1 M và thời gian 24 giờ đảm bảo loại tạp tối ưu nhưng không làm phá hủy cấu trúc silica tự nhiên trong vỏ trấu. Sau đó mẫu được rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy ở 70 °C để loại ẩm và ổn định cấu trúc ban đầu.

Bước 2. Nung vỏ trấu đã xử lý ở 700 °C trong 3 giờ để thu tro trấu (RHA): Nhiệt độ 700 °C được lựa chọn dựa trên các nghiên cứu trước cho thấy đây là mức đủ để loại bỏ hoàn toàn các thành phần hữu cơ mà vẫn duy trì cấu trúc vô định hình của SiO_2, thuận lợi cho phản ứng tiếp theo. Tro trấu thu được được nghiền mịn để tăng diện tích bề mặt, sau đó trộn đều 2 g RHA với 10 g muối $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ nhằm cung cấp ion

Zn^{2+}. Giai đoạn nung tiếp theo ở 400 °C trong 4 giờ giúp hình thành ZnO nano phân tán đều trong nền SiO_2, tạo các tâm xúc tiến cho sự phát triển cấu trúc sợi trong quá trình thủy nhiệt.

Bước 3. Phản ứng thủy nhiệt (180 °C, 24 giờ): Cho 4 g bột RHA/ZnO vào bình teflon 250 mL rồi thêm 65 mL nước cất hai lần và 105 mL dung dịch ethylene diamine (EDA). EDA có vai trò kiểm soát pH, phối trí với ion Zn^{2+}, đồng thời điều hướng sự kết tinh và phát triển cấu trúc dạng sợi nhờ khả năng tạo phức và khống chế tốc độ ngưng tụ Si–O–Si. Nhiệt độ 180 °C và thời gian 24 giờ được lựa chọn sau khảo sát sơ bộ nhằm đảm bảo quá trình hòa tan – tái kết tủa diễn ra hoàn toàn, tạo sản phẩm đồng nhất với kích thước nano và hình thái sợi rõ rệt.

Bước 4. Xử lý acid và tinh chế sản phẩm: Sản phẩm sau thủy nhiệt được ly tâm, rửa sạch, sau đó ngâm trong dung dịch HCl 4 M trong 2 giờ để hòa tan và loại bỏ phần ZnO dư, giúp thu được sợi silica tinh khiết hơn. Việc rửa lại bằng ethanol và nước cất đến pH ≈ 7 nhằm loại bỏ hoàn toàn ion Cl^- và tạp chất hòa tan. Cuối cùng, mẫu được sấy ở 70 °C trong 12 giờ và nghiền mịn, thu được sản phẩm sợi nano silica màu trắng sữa [20], [21].

2.3. Thí nghiệm kháng khuẩn

Nuôi cấy và hoạt hóa vi khuẩn: Hai vi khuẩn Gram dương là *Bacillus subtilis* VTCC-B-1325 (*B. subtilis*) và *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (*S. aureus*) được xuất xứ từ bộ sưu tập chủng giống Hoa Ky và được cung cấp từ phòng thí nghiệm Viện Công nghệ Sinh học và Môi trường, Trường Đại học Tây Nguyên. Vi khuẩn được nuôi cấy hoạt hóa trong môi trường lỏng Brain Heart Infusion (BHI), ủ ở 37 ºC (tủ ấm) trong vòng 24 giờ để dung dịch trong ống nghiệm có độ đục bằng độ đục Mc Farland 0,5 (giá trị OD tại bước sóng 600 nm trong khoảng 0,08-0,1), tương đương với (1-1,5)×10^8 vi khuẩn/mL. Pha loãng 100 lần để được mẫu có (1-1,5)×10^6 vi khuẩn/mL cho các thử nghiệm. Mẫu vi khuẩn phải được sử dụng ngay trong vòng 15 phút sau khi pha loãng. Xác định hoạt tính kháng khuẩn trong môi trường đặc: Hoạt tính kháng khuẩn trong môi trường đặc được thực hiện bằng phương pháp khuếch tán trên đĩa thạch - Kirby-Bauer cải tiến [22]. Vi khuẩn thử nghiệm được trải trên thạch MHA. Đục 3 giếng, cho vào mỗi giếng 50 µL dung dịch: giếng 1 là kháng sinh còn giếng 2 và 3 thì nhỏ dung dịch nano ở các hàm lượng khác nhau (mẫu nano được pha loãng trong DMSO). Ủ mẫu ở 37 ^oC, quan sát đường kính vòng vô khuẩn (không có vi khuẩn mọc) sau 24 giờ. Đo bằng thước điện tử và ghi lại D: đường kính vòng kháng khuẩn ngoài. Sau thời gian ủ đường kính kháng khuẩn ($L_n = D_n - d$, (mm)) được xác định bằng hiệu đường kính vòng kháng ngoài (D, mn) và đường kính đĩa giấy (d = 6 mm) khi $L_n = D_n - d > 0$ thì vật liệu được xem là có tính kháng khuẩn. Kết quả ghi nhận D là trung bình của 3 lần đo lặp lại (n = 3) trên cùng một đơn vị thí nghiệm.

Mặt khác, hàm lượng ức chế tối thiểu (Minimum Inhibitory Concentration - MIC) được xác định theo phương pháp pha loãng trong ống nghiệm [23]. Đó là, cho vào các ống nghiệm (giống nhau về kích thước, thể tích là đều 4 mL) mẫu thử (mẫu nano silica), mẫu đối chiếu (Gentamicin) với hàm lượng giảm dần từ ống 1 đến ống 5 tướng ứng là (mg/L): 150, 125, 100, 75 và 50. Rồi thêm tiếp 200 µL vi khuẩn thử nghiệm trên vào mỗi ống. Ủ ở 37 ^oC. Sau 24 giờ quan sát độ đục của các ống. Giá trị MIC được xác định là hàm lượng thấp nhất ức chế sự phát triển của vi khuẩn (dung dịch bên trong ống không bị đục).

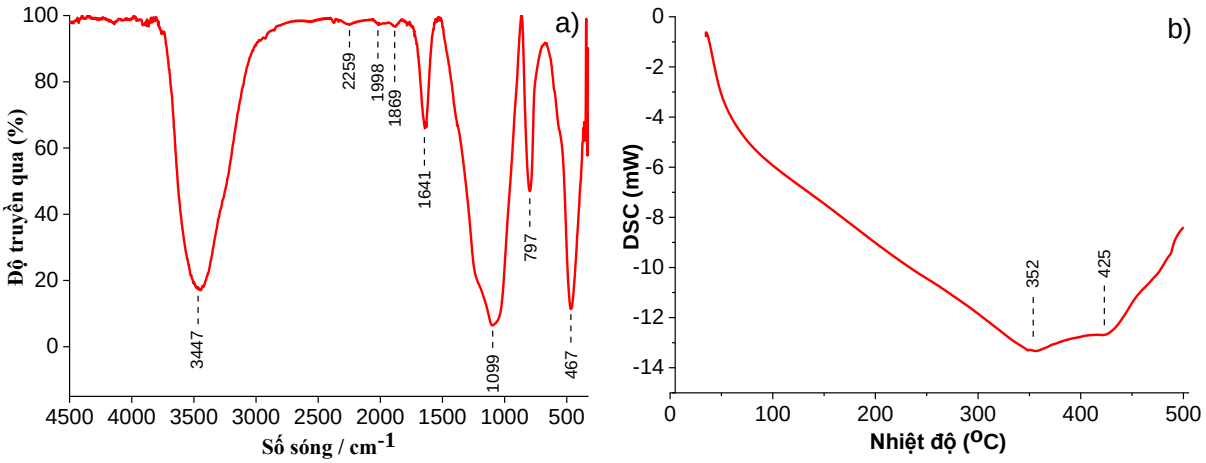
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu bằng phương pháp FT-IR và DSC

Phổ hồng ngoại (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) được sử dụng nhằm xác định sự hiện diện của các nhóm chức đặc trưng có trong sợi nano silica thu được từ vỏ trấu. Bên cạnh đó, phép đo nhiệt lượng quét vi sai (Differential scanning calorimetry-DSC) là một kỹ thuật phân tích nhiệt tinh vi, có vai trò quan trọng trong việc nghiên cứu vật liệu nano, giúp hiểu rõ hơn về tính chất vật lý, độ ổn định nhiệt, độ tinh khiết và cấu trúc của chúng. Kết quả phân tích vật liệu nano silica bằng FT-IR và DSC được thể hiện lần lượt trên Hình 1a và 1b.

Từ Hình 1a cho thấy, các đỉnh chỉ ra các nhóm chức đặc trưng cho các liên kết hóa học khác nhau có trong sợi nano silica tổng hợp được. Cụ thể có 7 đỉnh hấp thụ chính trong phạm vi 3447 cm^{-1}, 2259 cm^{-1}, 1998 cm^{-1}, 1869 cm^{-1}, 1641 cm^{-1}, 1099 cm^{-1}, 797 cm^{-1} và 467 cm^{-1} tương ứng với các chế độ dao động sau: Đỉnh rộng ở 3447 cm^{-1} và đỉnh ở 1641 cm^{-1} được gán cho dao động uốn cong và kéo dài của nhóm hydroxyl

liên kết với phân tử nước (H-O-H …-O-H), đây là sự hấp phụ nước trên bề mặt của các sợi nano silica [24] (O-Si-O….H-O-H). Và đỉnh hấp thụ ở 2259 cm^{-1}, 1998 cm^{-1} và 1869 cm^{-1} là do có sự kéo giản các liên kết (Si- C-Si) [25]. Còn ở các đỉnh tại 1099 và 797 lần lượt là do các liên kết giao động kéo dài không đối xứng và đối xứng của Si-O-Si. Đỉnh cuối cùng còn lại hấp phụ ở 467 cm^{-1} là do sự biến dạng liên kết Si-O ra khỏi mặt phẳng [26]. Như vậy, có thể nói rằng việc tổng hợp nano silica từ vỏ trấu bằng phương pháp thuỷ nhiệt có sản phẩm hoàn toàn tương đồng với các nghiên cứu đã được công bố trước đây.



Hình 1. Phổ FT-IR a) và DSC b) của vật liệu nano silica

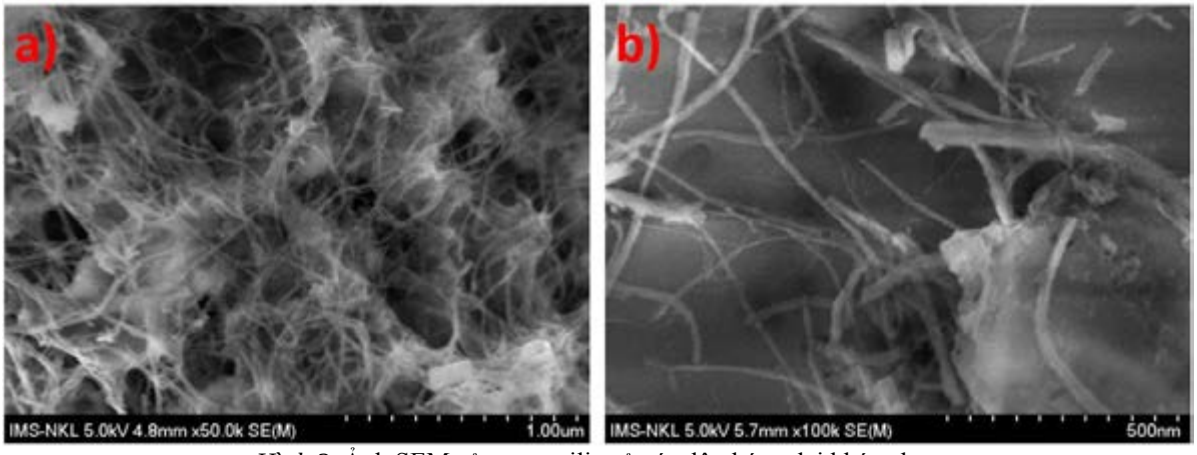
Mặt khác, từ Hình 1b cho thấy, trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến khoảng 200 °C thì đường cong DSC của mẫu nano silica có xu hướng giảm nhẹ, phản ánh quá trình mất ẩm theo cơ chế vật lý và sự giải hấp nước trên bề mặt. Đặc tính này được giải thích bởi cấu trúc silica có diện tích bề mặt riêng lớn và mạng lưới mao quản phát triển, vốn giữ lại lượng đáng kể nước hấp phụ ở dạng physisorbed water. Do nước ở trạng thái này liên kết yếu với bề mặt thông qua tương tác hydro và lực Van der Waals, nên sự bay hơi diễn ra liên tục thay vì tạo ra một peak rõ rệt trên đường cong DSC. Kết quả quan sát phù hợp với các nghiên cứu trước đây về vật liệu silica vô định hình có nguồn gốc từ sinh khối, trong đó giai đoạn 25–200 °C thường được quy cho quá trình giải hấp nước vật lý và các phân tử nước bị giữ trong mao quản [27]. Bên cạnh đó, kết quả phân tích DSC của mẫu nano silica được tổng hợp từ vỏ trấu cho thấy hai tín hiệu nhiệt đặc trưng ở khoảng 352 °C và 425 °C. Đỉnh đầu tiên (~352 °C) được quy cho sự phân hủy các tạp chất hữu cơ còn sót lại từ nguồn sinh học cũng như sự khử hydroxyl của các nhóm silanol (Si–OH), dẫn đến quá trình ngưng tụ hình thành các cầu nối Si–O–Si. Đỉnh thứ hai (~424 °C) phản ánh sự tái sắp xếp mạnh mẽ hơn của mạng lưới silica, đồng thời loại bỏ triệt để các nhóm silanol còn tồn tại và phần carbon vô định hình dư thừa. Sau 450 °C, thì đường cong DSC ổn định và tỏa nhiệt, chứng tỏ vật liệu đạt trạng thái nhiệt động bền vững, điển hình cho silica vô định hình [28]. Kết quả này khẳng định rằng quá trình xử lý nhiệt đóng vai trò then chốt trong việc nâng cao độ tinh khiết và độ bền cấu trúc của nano silica, cho nên việc kiểm soát nhiệt độ là cần thiết để tránh làm suy giảm tính chất xốp của vật liệu.

3.2. Đặc trưng vật liệu bằng ảnh SEM

Để quan sát được hình thái học bề mặt của vật liệu, chúng tôi tiến hành khảo sát vật liệu nano silica qua ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electron Microscopy) với các độ phóng đại khác nhau, với thang đo 1 µm và 500 nm và được thể hiện lần lượt trong Hình 2a và 2b.

Kết quả ảnh SEM ở Hình 2 cho thấy vật liệu nano silica tổng hợp từ vỏ trấu bằng phương pháp thủy nhiệt có dạng cấu trúc sợi mảnh, phân bố đan xen tạo thành mạng lưới liên tục. Ở độ phóng đại 50k (Hình 2a), có thể quan sát rõ sự hình thành các sợi nano với đường kính nhỏ, phân bố khá đồng đều và liên kết thành cấu trúc xốp ba chiều. Khi tăng độ phóng đại lên 100k (Hình 2b), thì các sợi silica xuất hiện rõ ràng hơn với bề mặt nhẵn, ít vết nứt lớn, không có nhiều tạp chất hay hạt kết tụ trên sợi, đường kính trong khoảng từ 20-50 nm, cùng với sự đan xen và chồng lớp, tạo nên hệ cấu trúc có diện tích bề mặt riêng lớn. Đặc điểm này chứng tỏ quá trình thủy nhiệt đã loại bỏ thành phần hữu cơ của vỏ trấu, đồng thời thúc đẩy sự hình thành

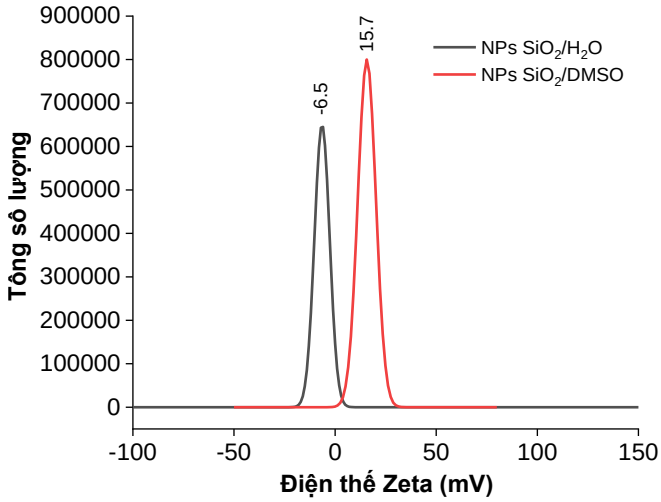
mạng silica vô định hình ở dạng sợi nano. Tuy nhiên, sự co rút và có xuất hiện của các nút trên bề mặt sợi cũng đã được ghi nhận, hiện tượng này được M. Shahhosseininia và cs cho rằng bắt nguồn từ sự co lại của các liên kết Si–O–Si và sự tồn tại của các nhóm silanol bên trong cấu trúc [29]. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi cũng cho thấy, quá trình xử lý nhiệt đã tạo ra những biến đổi rõ rệt về cấu trúc và hình thái của các sợi nano. Những thay đổi này có thể ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất vật lý và chức năng của vật liệu, đặc biệt là độ bền cơ học và tính linh hoạt, do sự phá vỡ mạng lưới liên tục từ ban đầu [30]. Tạo nên hình thái sợi xốp và liên kết lỏng lẻo là cơ sở quan trọng để vật liệu có độ rỗng cao, diện tích bề mặt lớn, qua đó nâng cao tiềm năng ứng dụng trong hấp phụ, xúc tác và đặc biệt là làm nền tảng cho các hệ vật liệu kháng khuẩn.



Hình 2. Ảnh SEM của nano silica ở các độ phóng đại khác nhau

3.3. Đặc trưng vật liệu bằng thế Zeta

Tính ổn định của các hạt nano đóng vai trò quan trọng trong việc xác định hoạt tính kháng khuẩn tối ưu của chúng. Và thế Zeta là một trong những thông số cơ bản và quan trọng nhất để đánh giá độ ổn định của vật liệu nano. Kết quả phân tích vật liệu nano silica bằng thế Zeta được thể hiện trên Hình 3.



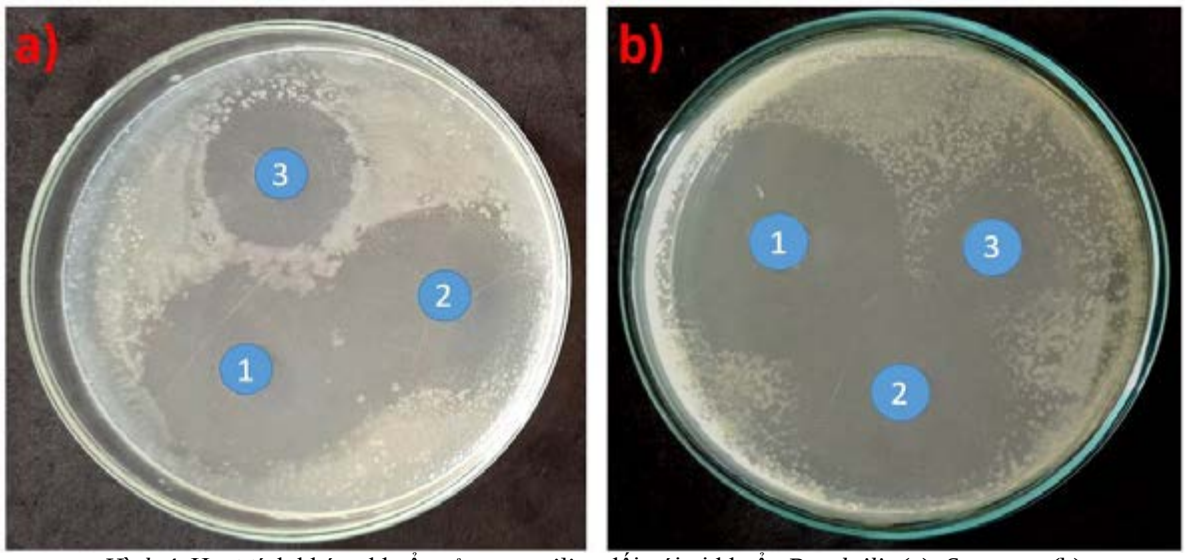
Hình 3. Điện thế Zeta của nano silica ở các môi trường khác nhau

Kết quả đo thế Zeta ở Hình 3 cho thấy, sợi nano silica có sự thay đổi đáng kể về điện tích bề mặt khi phân tán trong hai môi trường khác nhau. Ở môi trường trong nước (H_2O), sợi nano silica có thế zeta –6,5 mV, biểu hiện bề mặt tích điện âm yếu. Trạng thái này gợi ý hệ phân tán không thật sự ổn định, dễ xảy ra hiện tượng kết tụ. Đồng thời, điện tích âm yếu làm giảm tương tác tĩnh điện với màng tế bào vi khuẩn Gram dương là *B. subtilis* và *S. aureus*, vốn cũng mang điện tích âm ở bề mặt (do acid teichoic và phospholipid). Do đó, cơ chế tiếp cận và phá vỡ màng nhờ lực tĩnh điện khó xảy ra, khiến hoạt tính kháng khuẩn hạn chế [31]. Tuy nhiên, khi pha loãng trong môi trường DMSO, thì nano silica có thế Zeta tăng lên +15,7 mV, tức

bề mặt mang điện dương trung bình, cho thấy sự cải thiện rõ rệt về tính ổn định của nó trong dung dịch. Kết quả này phù hợp với các công bố trước đây, bởi Kosmulski và cs ghi nhận rằng silica phân tán trong dung môi hữu cơ thì thế Zeta có thể chuyển từ âm sang dương tùy loại dung môi có ái lực lớn hay tương tác mạnh mẽ trên bề mặt hoặc ion hấp phụ [32]. Bên cạnh đó, DMSO có nhóm sulphoxide (S=O) nên dễ hấp phụ lên bề mặt silica, tạo lớp phân tử che phủ, che mờ điện tích bề mặt và làm thay đổi thế Zeta theo chiều dương hơn. Sự đảo dấu điện tích này rất quan trọng về mặt cơ chế: nhờ lực hút tĩnh điện, hạt nano tích điện dương dễ dàng tương tác và bám dính mạnh vào bề mặt của hai vi khuẩn Gram dương mang điện âm trên. Nên khi tiếp xúc gần, các hạt nano có thể gây biến dạng màng, tăng tính thấm, tạo rò rỉ ion/protein, và làm chết tế bào. Ngoài ra, DMSO còn là dung môi phân cực aprotic, có khả năng hỗ trợ vận chuyển nano qua lớp peptidoglycan dày của Gram dương, từ đó tăng hiệu quả kháng khuẩn [33].

3.4. Khả năng kháng khuẩn *B. subtilis* và *S. aureus* của nano silica

Khả năng kháng khuẩn của nano silica sau khi tổng hợp được từ vỏ trấu đã được thử nghiệm đối với các vi khuẩn Gram dương là *B. subtilis* và *S. aureus*. Chúng tôi đã thực hiện theo các bước thí nghiệm như ở Mục 2.3 và ở các hàm lượng khác nhau là 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L và 50 mg/mL. Đĩa thử hoạt tính kháng khuẩn được chuẩn bị bằng cách cấy trải dịch khuẩn ở mật độ vi khuẩn độ là 10^7 CFU, kết quả được thể hiện ở Hình 4.



Hình 4. Hoạt tính kháng khuẩn của nano silica đối với vi khuẩn *B. subtilis* (a); *S. aureus* (b)
1: Gentamicin 1 mg/mL; 2: Hàm lượng nano silica 50 mg/mL; 3: Hàm lượng nano silica 20 mg/mL

Hình 4 cho thấy, Khi hàm lượng 50 mg/mL (vị trí 2) cho vòng vô khuẩn lớn hơn so với hàm lượng 20 mg/mL (vị trí 3). Điều này xác nhận rằng việc tăng số lượng hạt nano có sẵn sẽ làm tăng cường sự tương tác với tế bào vi khuẩn, hay hoạt tính kháng khuẩn *B. subtilis* và *S. aureus* phụ thuộc vào nồng độ. Và kết quả cụ thể được thể hiện trên Bảng 1.

Kết quả Bảng 1 cho thấy, vật liệu nano silica thể hiện hoạt tính kháng khuẩn phụ thuộc hàm lượng đối với cả hai chủng vi khuẩn Gram dương *B. subtilis* và *S. aureus*. Ở hàm lượng thấp (10 mg/mL), hiệu quả ức chế còn hạn chế với đường kính vòng kháng khuẩn nhỏ (2,2 ± 0,2 mm và 3,0 ± 0,0 mm). Khi hàm lượng tăng dần, đặc biệt từ 30 – 50 mg/mL, khả năng kháng khuẩn tăng rõ rệt, đạt giá trị tối đa 26,8 ± 0,2 mm đối với *B. subtilis* và 27,0 ± 0,0 mm đối với *S. aureus*. Điều này có thể được giải thích dựa trên sự tương tác trực tiếp giữa hạt nano silica và tế bào vi khuẩn *B. subtilis* và *S. aureus*, cũng như các tác động gián tiếp thông qua quá trình oxy hóa. Nhờ diện tích bề mặt lớn, các hạt nano silica dễ dàng bám dính lên bề mặt tế bào, gây rối loạn cấu trúc màng và làm tăng tính thấm, từ đó dẫn đến sự rò rỉ các thành phần nội bào quan trọng [34]. Đồng thời, nano silica có khả năng xúc tác hình thành các gốc oxy hoạt tính (ROS), hydroxyl radical (·OH), tạo ra stress oxy hóa và gây tổn thương lipid màng, protein cũng như DNA nên làm suy giảm khả năng sống sót và sinh trưởng của vi khuẩn [35]. Bên cạnh đó, nano silica cho thấy mức độ ức chế vi khuẩn *S. aureus*

cao hơn so với *B. subtilis* tại cùng một nồng độ. Sự khác biệt này có thể do cấu trúc thành tế bào cơ chế trao đổi chất hoặc tương tác với bề mặt nano silica của từng vi khuẩn là khác nhau. Với đặc điểm cấu trúc tế bào. *S. aureus* là cầu khuẩn Gram dương với lớp peptidoglycan dày nhưng thiếu màng ngoài bảo vệ, do đó dễ bị ROS tấn công và chịu tác động mạnh hơn từ sự phá hủy màng bởi hạt nano. Trong khi đó, *B. subtilis* có thành tế bào bền vững hơn và đặc biệt có khả năng hình thành bào tử, giúp vi khuẩn này kháng cự tốt hơn ở hàm lượng nano silica thấp. Nên khi hàm lượng tăng cao thì hiệu quả ức chế mới được thể hiện rõ rệt [36]. Bên cạnh đó, kết quả giá trị MIC của sợi nano silica được thể hiện ở Bảng 2.

Bảng 1. Hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu nano silica

Hàm lượng sợi nano silica (mg/mL)	Đường kính vòng kháng khuẩn (mm)							
	B. subtilis				*S. aureus*			
	LL_1 (mm)	LL_2 (mm)	LL_3 (mm)	Trung bình (mm)	LL_1 (mm)	LL_2 (mm)	LL_3 (mm)	Trung bình (mm)
0	0	0	0	0 ± 0,0*	0	0	0	0 ± 0,0
10	2,0	2,0	2,5	2,2 ± 0,2	3,0	3,0	3,0	3,0 ± 0,0
20	7,0	7,0	7,0	7,0 ± 0,0	9,0	8,0	9,0	8,7 ± 0,3
30	13,0	13,0	13,5	13,2 ± 0,2	15,0	14,0	15,0	14,7 ± 0,3
40	20,0	20,0	19,5	19,8 ± 0,2	21,0	21,0	21,0	21,0 ± 0,0
50	26,5	27,0	27,0	26,8 ± 0,2	27,0	27,0	27,0	27,0 ± 0,0
Kháng sinh	32,0	32,0	32,0	32,0 ± 0,0	32,0	32,0	32,0	32,0 ± 0,0

*Ghi chú: LL_n: Đường kính vòng kháng khuẩn đo lần thứ n (n = 1-3); *SE: Sai số chuẩn.*

Bảng 2. Giá trị MIC của sợi nano silica và Gentamicin

TT	Vi khuẩn	Nano silica (mg/L)	Gentamicin (mg/L)
1	*B. subtilis*	100	3,13
2	*S. aureus*	100	0,50

Bảng 3. So sánh giá trị MIC với một số nghiên cứu trước đây

TT	**Vật liệu**	**Giá trị MIC của vi khuẩn** (mg/L)		**Tài liệu tham khảo**
		B. subtilis	*S.aureus*	
1	Conventional ZnO particles	12,50	12,50	[37]
2	Chitosan CCS	-	250	[38]
3	Propolis from different	125	125	[39]
4	Cationic polymers	500	500	[40]
5	"Green" AgNPs from Salvadora persica	-	400	[41]
6	Silver nanoparticles	-	625	[42]
7	Nano Au	7,56	3,92	[43]
8	Nano gốc Cu và CuO	-	2500	[44]
9	Hạt nano MgO	31,25	125	[45]
10	Hạt nano ZrO_2	100	100	[46]
11	Nano Fe_3O_4/CuO/CS	300	-	[47]
12	Sợi nano silica	100	100	Nghiên cứu này

Từ Bảng 2 cho thấy, nano silica là một tác nhân kháng khuẩn tiềm năng với hoạt tính ổn định trên cả hai chủng vi khuẩn Gram dương (MIC = 100 mg/L), phản ánh cơ chế kháng khuẩn không đặc hiệu. Trong khi Gentamicin thể hiện hiệu quả ức chế ở hàm lượng thấp hơn rất nhiều (3,13 mg/L với *B. subtilis* và 0,50 mg/L với *S. aureus*). Điều này chứng tỏ nano silica có khả năng kháng khuẩn nhưng hiệu quả còn thấp hơn đáng kể so với kháng sinh tiêu chuẩn là Gentamicin. Từ kết quả giá trị MIC ở Bảng 2 chúng tôi so sánh với giá trị MIC của các nghiên cứu trước đây và kết quả được thể hiện ở Bảng 3.

Từ Bảng 3 cho thấy, sợi nano silica là một ứng cử viên khả thi trong các ứng dụng kháng khuẩn, đặc biệt khi so sánh với các vật liệu phi kim loại khác. Bên cạnh đó, nano silica vẫn có ưu điểm về tính ổn định, độ an toàn sinh học cao, khả năng biến tính bề mặt và chi phí. Nhờ đó, vật liệu này có tiềm năng ứng dụng như một nền mang để gắn các chất kháng khuẩn khác, từ đó nâng cao hiệu quả đồng thời duy trì tính thân thiện môi trường và giảm nguy cơ kháng thuốc. Nên nó có thể đóng vai trò là nền tảng để phát triển vật liệu kháng khuẩn đa chức năng trong tương lai.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công các sợi nano silica bằng phương pháp thuỷ nhiệt từ phụ phẩm nông nghiệp sẵn có là vỏ trấu. Các công cụ lý hoá hiện đại khác nhau được sử dụng để đặc tính hóa những hạt nano này. Hình thái, phân bố và kích thước của sợi nano silica được đánh giá bằng ảnh SEM, cho thấy có sự hình thành rõ các sợi nano với đường kính nhỏ, phân bố khá đồng đều và cấu trúc xốp. Các liên kết của nano như Si-O-Si hay Si-O và các nhóm chức khác đã được quan sát thấy từ kết quả FT-IR. Từ kết quả DSC cho thấy, vật liệu đạt trạng thái nhiệt động bền vững, điển hình cho silica vô định hình và độ tinh khiết cao về mặt hữu cơ/cấu trúc mạng lưới. Và thế Zeta của sợi nano silica có sự thay đổi đáng kể về điện tích bề mặt khi phân tán trong các môi trường khác nhau, làm cải thiện rõ rệt về tính ổn định của nó trong dung dịch thích hợp. Hoạt tính ức chế sự phát triển của hai chủng vi khuẩn Gram dương là *B. subtilis* và *S. aureus*, đã được định lượng. Bước đầu cho thấy sợi nano silica thể hiện hiệu quả kháng khuẩn khác nhau tùy thuộc vào loài vi khuẩn và hàm lượng sử dụng. Những kết quả này cho thấy các sợi nano silica tổng hợp từ vỏ trấu thể hiện khả năng ức chế vi khuẩn đáng kể, có thể bắt nguồn từ hiệu ứng hiệp đồng giữa cấu trúc nano và các nhóm chức hình thành trong quá trình tổng hợp. Đồng thời, việc tận dụng nguồn nguyên liệu từ phụ phẩm nông nghiệp góp phần mang lại giải pháp bền vững, kinh tế trong nghiên cứu và phát triển vật liệu chức năng.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự tài trợ của Sở Khoa học và Công nghệ tỉnh Quảng Bình, theo hợp đồng Thực hiện Nhiệm vụ Khoa học và Công nghệ, số 34-24/HĐ-KHCN ngày 02 tháng 10 năm 2024.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. Gajdács and F. Albericio. Antibiotic resistance: from the bench to patients. Antibiotics; **8** (3) (2019) 129. https://doi.org/10.3390/antibiotics8030129.
2. S. Kutsuna, K. Hayakawa, K. Kita, Y. Katanami, N. Imakita, K. Kasahara, M. Seto, K. Akazawa, M. Shimizu and T. Kano.-Risk factors of catheter-related bloodstream infection caused by Bacillus cereus: Case-control study in 8 teaching hospitals in Japan, American Journal of Infection Control. **45** (11) (2017) 1281-1283. https://doi.org/10.1016/j.ajic.2017.04.281.
3. K. Lemon, A. Earl, H. Vlamakis, C. Aguilar and R. Kolter.-Biofilm development with an emphasis on *Bacillus subtilis*, Bacterial biofilms. (2008) 1-16. https://doi.org/10.1007/978-3-540-75418-3_1.
4. V. Richard, P. Van Der Auwera, R. Snoeck, D. Daneau and F. Meunier.-Nosocomial bacteremia caused by Bacillus species, European Journal of Clinical Microbiology Infectious Diseases. **7** (6) (1988) 783-795. https://doi.org/10.1007/BF01975049.
5. S. Y. Tong, J. S. Davis, E. Eichenberger, T. L. Holland and V. G. Fowler Jr.-*Staphylococcus aureus* infections: epidemiology, pathophysiology, clinical manifestations, and management, Clinical microbiology reviews. **28** (3) (2015) 603-61. https://doi.org/10.1128/cmr.00134-14.
6. Y. Wang, P. Zhang, J. Wu, S. Chen, Y. Jin, J. Long, G. Duan and H. Yang.-Transmission of livestock-associated methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* between animals, environment, and humans in

the farm, Environmental Science Pollution Research. **30** (37) (2023) 86521-86539. https://doi.org/10.1007/s11356-023-28532-7.

7. J. Nesme and P. Simonet.-The soil resistome: a critical review on antibiotic resistance origins, ecology and dissemination potential in telluric bacteria, Environmental microbiology. **17** (4) (2015) 913-930. https://doi.org/10.1111/1462-2920.12631.
8. L. Plumet, N. Ahmad-Mansour, C. Dunyach-Remy, K. Kissa, A. Sotto, J.-P. Lavigne, D. Costechareyre and V. Molle.-Bacteriophage therapy for *Staphylococcus aureus* infections: a review of animal models, treatments, and clinical trials, Frontiers in cellular infection microbiology. **12** (2022) 907314. https://doi.org/10.3389/fcimb.2022.907314.
9. M. Super, E. J. Doherty, M. J. Cartwright, B. T. Seiler, F. Langellotto, N. Dimitrakakis, D. A. White, A. G. Stafford, M. Karkada and A. R. Graveline.-Biomaterial vaccines capturing pathogen-associated molecular patterns protect against bacterial infections and septic shock, Nature Biomedical Engineering. **6** (1) (2022) 8-18. https://doi.org/10.1038/s41551-021-00756-3.
10. L. de Vor, B. van Dijk, K. van Kessel, J. S. Kavanaugh, C. de Haas, P. C. Aerts, M. C. Viveen, E. C. Boel, A. C. Fluit and J. M. Kwiecinski.-Human monoclonal antibodies against *Staphylococcus aureus* surface antigens recognize *in vitro* and *in vivo* biofilm, Elife. **11** (2022) e67301. https://doi.org/10.7554/eLife.67301.
11. H. Haddad Kashani, M. Schmelcher, H. Sabzalipoor, E. Seyed Hosseini and R. Moniri.-Recombinant endolysins as potential therapeutics against antibiotic-resistant *Staphylococcus aureus*: current status of research and novel delivery strategies, Clinical microbiology reviews. **31** (1) (2018) e00071-17. https://doi.org/10.1128/cmr.00071-17.
12. K. R. Leistikow, D. S. May, W. S. Suh, G. Vargas Asensio, A. J. Schaenzer, C. R. Currie and K. R. Hristova.-*Bacillus subtilis*-derived peptides disrupt quorum sensing and biofilm assembly in multidrug-resistant *Staphylococcus aureus*, Msystems. **9** (8) (2024) e00712-24. https://doi.org/10.1128/msystems.00712-24.
13. M. Pirzadeh, N. Caporaso, A. Rauf, M. A. Shariati, Z. Yessimbekov, M. U. Khan, M. Imran and M. S. Mubarak.-Pomegranate as a source of bioactive constituents: A review on their characterization, properties and applications, Critical reviews in food science nutrition. **61** (6) (2021) 982-999. https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1749825.
14. Y. Wang, Y. Yang, Y. Shi, H. Song and C. Yu.-Antibiotic-free antibacterial strategies enabled by nanomaterials: progress and perspectives, Advanced Materials. **32** (18) (2020) 1904106. https://doi.org/10.1002/adma.201904106.
15. N. Babayevska, Ł. Przysiecka, I. Iatsunskyi, G. Nowaczyk, M. Jarek, E. Janiszewska and S. J. S. R. Jurga.-ZnO size and shape effect on antibacterial activity and cytotoxicity profile, Scientific Reports. **12** (1) (2022) 8148. https://doi.org/10.1038/s41598-022-12134-3.
16. S. H. Ismail, A. Hamdy, T. A. Ismail, H. H. Mahboub, W. H. Mahmoud and W. M. Daoush.-Synthesis and characterization of antibacterial carbopol/ZnO hybrid nanoparticles gel, Crystals. **11** (9) (2021) 1092. https://doi.org/10.3390/cryst11091092.
17. S. Sohrabnezhad, A. Jafarzadeh, M. J. I. J. o. C. Rassa and C. Engineering.-Antibacterial activity of mesoporous silica nanofibers, **39** (3) (2020) 1-11.
18. Y. Jin, Y. Lu, A. Sathiyaseelan, K. Saravanakumar, X. Zhang and M.-H. Wang.-Characterization, cytotoxicity, and antibacterial activity of paeoniflorin-loaded mesoporous silica oxide nanoparticles, Journal of Drug Delivery Science Technology. **84** (2023) 104551. https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.104551.
19. S. S. Hossain, L. Mathur and P. Roy.-Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review, Journal of Asian Ceramic Societies. **6** (4) (2018) 299-313. https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1539210

20. A. Bathla, C. Narula and R. Chauhan.-Hydrothermal synthesis and characterization of silica nanowires using rice husk ash: an agricultural waste, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. **29** (2018) 6225-31. https://doi.org/10.1007/s10854-018-8598-y.
21. M. Huang, J. Cao, X. Meng, Y. Liu, W. Ke, J. Wang and L. Sun.-Preparation of SiO2 nanowires from rice husks by hydrothermal method and the RNA purification performance, Chemical Physics Letters. **662** (2016) 42-6. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.09.012.
22. T. Gini and G. J. Jothi.-*In vitro* screening of antibacterial and antifungal activity of Marsilea quadrifolia (Marsileaceae) Linn. extract, Am J Phytomed Clin Therap. **3** (2015) 313-29.
23. G. Bagherzade, M. M. Tavakoli and M. H. Namaei.-Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of saffron (Crocus sativus L.) wastages and its antibacterial activity against six bacteria, Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine. **7** (3) (2017) 227-233. https://doi.org/10.1016/j.apjtb.2016.12.014.
24. D. Arun Kumar, J. Merline Shyla and F. P. Xavier.-Synthesis and characterization of TiO 2/SiO 2 nano composites for solar cell applications, Applied Nanoscience. **2** (2012) 429-36. https://doi.org/10.1007/s13204-012-0060-5.
25. S. M. T. Al-Abboodi, E. J. A. Al-Shaibani and E. A. Alrubai, editors. Preparation and characterization of nano silica prepared by different precipitation methods. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **978** (2020) 012031. DOI 10.1088/1757-899X/978/1/012031
26. B. Shokri, M. A. Firouzjah and S. I. Hosseini, editors. FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by metal organic-based PECVD. Proceedings of 19th international symposium on plasma chemistry society; (2009) 1-4.
27. E. Conterosito, G. Paul, V. Toson, V. Gianotti, M. Milanesio, D. Gastaldi and E. Boccaleri.-Single step eco-efficient mild chemical process for the total valorisation of rice husk: a focus on the inorganics as a cement additive, RSC advances. **14** (49) (2024) 36314-26. https://doi.org/10.1039/d4ra05263c
28. Z.-h. Zhang, H.-j. Wang, Y.-h. Liang, X.-j. Li, L.-q. Ren, Z.-q. Cui and C. Luo.-One-step fabrication of robust superhydrophobic and superoleophilic surfaces with self-cleaning and oil/water separation function, Scientific reports. **8** (1) (2018) 3869. https://doi.org/10.1038/s41598-018-22241-9.
29. M. Shahhosseininia, S. Bazgir and M. D. Joupari.-Fabrication and investigation of silica nanofibers via electrospinning, Materials Science Engineering: C. **91** (2018) 502-511. https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.068.
30. R. B. Diego, J. M. Estellés, J. A. Sanz, J. M. García-Aznar and M. S. Sanchez.-Polymer scaffolds with interconnected spherical pores and controlled architecture for tissue engineering: fabrication, mechanical properties, and finite element modeling, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, The Australian Society for Biomaterials the Korean Society for Biomaterials. **81** (2) (2007) 448-55. https://doi.org/10.1002/jbm.b.30683.
31. J. Alves and J. B. Baldo.-The behavior of zeta potential of silica suspensions, New Journal of Glass Ceramics. **4** (2) (2014) 29-37.
32. M. Kosmulski, P. Eriksson, C. Brancewicz and J. B. Rosenholm.-Zeta potentials of monodispersed, spherical silica particles in mixed solvents as a function of cesium chloride concentration, Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects. **162** (1-3) (2000) 37-48. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00027-8.
33. K. Qamhieh.-Effect of dielectric constant on the zeta potential of spherical electric double layers, Molecules. **29** (11) (2024) 2484. https://doi.org/10.3390/molecules29112484.
34. I. Skorochod, A. Roy and I. Kurdish. Influence of silica nanoparticles on antioxidant potential of *Bacillus subtilis* IMV B-7023.: Nanoscale Res Lett 2016. 1-6. https://doi.org/10.1186/s11671-016-1348-2.

35. C. Christ, A. Waldl, Y. Liu, L. Johnson, V. Auer, O. Cardozo, P. M. Farias, A. C. Andrade, A. Stingl and M. Himly.-Nano-scaled advanced materials for antimicrobial applications–mechanistic insight, functional performance measures, and potentials towards sustainability and circularity, Environmental Science: Nano. **12** (2025) 1710-39. DOI: 10.1039/D4EN00798K.
36. M. Cortesão, F. M. Fuchs, F. M. Commichau, P. Eichenberger, A. C. Schuerger, W. L. Nicholson, P. Setlow and R. Moeller.-*Bacillus subtilis* spore resistance to simulated Mars surface conditions, Frontiers in microbiology. **10** (2019) 333. https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00333.
37. P. Singh and A. Nanda.-Antimicrobial and antifungal potential of zinc oxide nanoparticles in comparison to conventional zinc oxide particles, J Chem Pharm Res. **5** (11) (2013) 457-463.
38. Y. Yuan, L. Chen, W. Shi, Z. Wang and H. Zhang.-Insight into physicochemical, rheological, and antibacterial properties of chitosan extracted from antarctic krill: A comparative study, Molecules. **25** (18) (2020) 4074. https://doi.org/10.3390/molecules25184074.
39. V. Seidel, E. Peyfoon, D. G. Watson and J. Fearnley.-Comparative study of the antibacterial activity of propolis from different geographical and climatic zones, Phytotherapy research. **22** (9) (2008) 1256-1263. https://doi.org/10.1002/ptr.2480.
40. D. J. Coady, A. C. Engler, K. Fukushima, J. L. Hedrick, J. P. K. Tan and Y. Y. Yang. Cationic polymers for antimicrobial applications and delivery of bioactive materials. U.S. Patent (2014). 1-65.
41. F. Tasca and R. Antiochia.-Biocide Activity of Green Quercetin-Mediated Synthesized Silver Nanoparticles, Nanomaterials. **10** (5) (2020) 909. https://doi.org/10.3390/nano10050909.
42. P. Parvekar, J. Palaskar, S. Metgud, R. Maria and S. Dutta.-The minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC) of silver nanoparticles against *Staphylococcus aureus*, Biomater Investig Dent. **7** (1) (2020) 105-109. https://doi.org/10.1080/26415275.2020.1796674.
43. S. Shamaila, N. Zafar, S. Riaz, R. Sharif, J. Nazir and S. Naseem.-Gold Nanoparticles: An Efficient Antimicrobial Agent against Enteric Bacterial Human Pathogen, Nanomaterials. **6** (4) (2016) 71. https://doi.org/10.3390/nano6040071.
44. S. M. Javadhesari, S. Alipour, S. Mohammadnejad and M. Akbarpour.-Antibacterial activity of ultra-small copper oxide (II) nanoparticles synthesized by mechanochemical processing against S. aureus and E. coli, Materials Science and Engineering: C. **105** (2019) 110011. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110011.
45. G. S. El-Sayyad, F. M. Mosallam and A. I. El-Batal.-One-pot green synthesis of magnesium oxide nanoparticles using Penicillium chrysogenum melanin pigment and gamma rays with antimicrobial activity against multidrug-resistant microbes, Advanced Powder Technology. **29** (11) (2018) 2616-2625. https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.07.009.
46. S. Sharmin, M. M. Rahaman, C. Sarkar, O. Atolani, M. T. Islam and O. S. Adeyemi.-Nanoparticles as antimicrobial and antiviral agents: A literature-based perspective study, Heliyon. **7** (3) (2021) e06459.
47. N. N. Sơn, N. T. Hương, M. T. Sơn. L. T. Thuỷ và Đ. T. T. My - Tổng hợp và thử nghiệm khả năng kháng khuẩn của vật liệu từ tính nano compozit Fe_3O_4/CuO/chitosan. Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học. **27** (3) (2022) 108-114.

Antibacterial activity of silica nanofibers synthesized from rice husk against *Bacillus subtilis* and *Staphylococcus aureus*

Abstract. Microbial infections are a serious problem in hospitals of many countries. Emergence of new bacterial strains resistant to current antibiotics has become a serious public health issue, which invokes the demand to develop new bactericidal materials. In this study, silica nanofibers (SiO_2 NFs) were synthesized from rice husk through a simple hydrothermal process, representing an environmentally friendly and sustainable approach. The morphology, particle size and bonding in the synthesized nanoparticles were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR),

espectively. Differential scanning calorimetry (DSC) and Zeta potential were also used to study their physical properties, thermal stability, purity and structure. The antibacterial activity of the SiO_2 nanofibers was evaluated against *Bacillus subtilis* and *Staphylococcus aureus* using the agar well diffusion method. The inhibition zones increased with concentration, ranging from 2.2 ± 0.2 to 26.8 ± 0.2 mm for *B. subtilis* and 3.0 ± 0.3 to 27.0 ± 0.0 mm for *S. aureus* as the concentration increased from 10 to 50 mg/mL. The minimum inhibitory concentration (MIC) was determined to be 100 mg/L for both bacterial strains. These findings indicate that the hydrothermally synthesized silica nanofibers possess strong and concentration-dependent antibacterial activity, likely due to their high surface area and active silanol groups.

Keywords: Rice husk, hydrothermal synthesis, silica nanofibers, antimicrobial activity, *B. subtilis* and *S. aureus.*

DOI: 10.15625/vap.2025.0168

Photocatalytic degradation of Rhodamine B under simulated sunlight using WO_3/activated carbon composite

Truong Ngoc Tuan[1], Nguyen Cong Tu[2], Cao Phuong Anh[3], Nguyen Thi Thu Hang[3], La Duc Duong[4], Nguyen Thi Hoai Phuong[3,*]

[1] *Institute of Technology, Vietnam Defence Industry, Van Hoi, Ha Noi, Viet Nam*

[2] *Faculty of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet, Ha Noi, Viet Nam*

[3] *Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, 63 Nguyen Van Huyen, Ha Noi, Viet Nam*

[4] *Institute of Materials, Biology and Environment, 17 Hoang Sam, Ha Noi, Viet Nam*

[*]Email: *hoaiphuong1978@gmail.com*

Abstract. In this study, a WO_3/activated carbon (WO_3/AC) composite was synthesized and evaluated for its photocatalytic performance in degrading Rhodamine B (RhB) under simulated sunlight. The composite was prepared via a facile impregnation method and characterized using XRD, SEM, FTIR, and UV–Vis DRS to confirm its crystalline structure, morphology, functional groups, and optical properties. The integration of activated carbon significantly enhanced the surface area and adsorption capacity, while WO_3 served as a visible-light-active photocatalyst. Photocatalytic experiments revealed that the WO_3/AC composite exhibited superior RhB degradation efficiency compared to pure WO_3, with over 90% removal within 120 minutes of irradiation. Kinetic analysis followed a pseudo-first-order model, and the enhanced activity was attributed to improved light absorption, charge separation, and synergistic adsorption-photocatalysis. The composite also demonstrated good stability and recyclability over multiple cycles. These findings highlight the potential of WO_3/AC as an efficient and sustainable photocatalyst for wastewater treatment under solar-like conditions.

Keywords: WO_3/activated carbon composite, Rhodamine B, Photocatalysis, simulated sunlight, wastewater treatment.

1. INTRODUCTION

Dye-contaminated wastewater, especially from textile and printing industries, poses a serious environmental concern due to its toxicity, persistence, and resistance to conventional treatment methods [1]. Rhodamine B (RhB), a commonly used xanthene dye, is known for its carcinogenic and mutagenic effects [2]. Among advanced oxidation processes, heterogeneous photocatalysis has gained significant attention as an effective and eco-friendly approach for degrading organic pollutants under light irradiation [3-5]. Tungsten trioxide (WO_3) is a visible-light-responsive semiconductor with a narrow bandgap (~2.6–2.8 eV) and excellent chemical stability, making it a promising photocatalyst for solar-driven applications [6, 7]. However, its practical performance is often limited by rapid recombination of photogenerated charge carriers and low adsorption capacity.

To overcome these limitations, coupling WO_3 with high-surface-area materials such as activated carbon (AC) has emerged as a promising strategy. Activated carbon has a very porous structure with a large surface area, which creates many spots for trapping organic pollutants like dyes. Its surface has special groups that can connect with pollutants using different forces, which helps gather them closer to the photocatalytic sites. Also, activated carbon effectively accepts and conducts electrons, helping to move charges from the semiconductor and reducing the chances of electron–hole pairs recombining [8, 9]. This dual role of trapping pollutants and helping with charge transfer greatly improves the overall effectiveness of composite materials

in photocatalysis. By reducing the recombination of electrons and holes, the photocatalytic efficiency is significantly enhanced [10, 11]. Previous studies have reported the improved degradation of various dyes using metal oxide/activated carbon composites [12-14]. In particular, studies on WO_3 combined with activated carbon to decompose organic compounds in water have also been published [15, 16]. However, the use of activated carbon from coffee husks as a substrate for the catalytic degradation of Rhodamine B has not been studied. In addition, the synergistic behavior and mechanism of WO_3/AC composites for the degradation of this dye under simulated sunlight have not been fully explored.

This study aims to create a WO_3/activated carbon composite and test how well it breaks down RhB when exposed to simulated sunlight. The hypothesis is that combining activated carbon (AC) with tungsten trioxide (WO_3) will help the dye stick better, make better use of light, and help separate charges, which will speed up the breakdown process. The study provides a cost-effective and solar-activated solution for wastewater treatment, contributing to sustainable environmental remediation efforts.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

Sodium tungstate dihydrate ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 99.5%), Rhodamine B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, 99.5%), hydrochloric acid (HCl, 37%), and nitric acid (HNO_3, 65%) were procured from Merck, Germany. *Robusta* coffee husks from Dak Lak, Vietnam.

2.2. Methods

Preparation of activated carbon: Robusta coffee husks from Dak Lak, Vietnam, are subjected to washing and sun-drying following the separation of the beans. The purified coffee husks are subsequently immersed in hydrochloric acid solutions and subjected to heating in argon gas at 900 °C for an hour. The gas flow rate is established at 100 sccm, and the heating rate is sustained at 10 °C per minute.

Preparation of WO_3/AC composite: Hybrid material were synthesized using a straightforward hydrothermal technique. Precisely, 82.5 mg of $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ was dissolved in 25 mL of distilled water containing 0.5 g of activated carbon, succeeded by the gradual incorporation of 3.2 mL of HNO_3. The mixture was agitated at ambient temperature for 30 minutes to yield a yellow suspension. Subsequently, 36.8 mL of distilled water was incorporated to achieve a total solution volume of 80 mL. The suspension was agitated for an extra hour and then underwent hydrothermal treatment at 120°C for 24 hours. The resultant precipitate was repeatedly rinsed with distilled water, dried at 80°C for 24 hours, and subsequently pulverized into a fine powder.

2.3. Characterization

With the use of an X'Pert Pro Panalytical diffractometer, an X-ray diffraction (XRD) investigation of WO_3/AC was carried out. The analysis was carried out using CuKα radiation (1.54 Å) in the 2θ range of 10° to 70°. A Hitachi S-4600 scanning electron microscope was utilized in order to investigate the surface morphology. Raman spectroscopy in the range of 100–1200 cm^{-1} was measured by Renishaw Invia Raman microscope with a 633 nm laser (power 6.25 mW, measuring time 30 s) to study the density and crystal properties on the sample surface. The optical properties of powder samples were examined using a diffuse reflectance spectrometer (JASCO V-750) with 60 mm integrating sphere ISV-922 (scan speed 200 nm/min, bandwidth 5.0 nm).

2.4. Photocatalytic degradation of Rhodamine B

WO_3/AC was used in a lab experiment to break down Rhodamine B (RhB) and see how well it worked as a catalyst. In a normal experiment, 100 mL of RhB solution with a concentration of 5 mg/L was prepared. A specific amount of WO_3/AC catalyst (0.5 g/L) was added to the solution and maintained in the dark for 120 minutes under identical stirring conditions. Simulated sunshine came from a 350 W xenon lamp. The

sample was positioned 15 cm from the lamp to guarantee constant irradiation. Each 2 ml samples were extracted and filtered or centrifuged to remove solid catalyst at 0, 15, 30, 45,..., 150 minutes. The remaining Rhodamine B in solution was quantified by recording its absorbance at 553 nm using a UV-Vis spectrophotometer. RhB elimination efficiency on WO_3/AC was estimated using this equation:

$$E\ \% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

To calculate the surface photodegradation rate constant, the first-order kinetic model simulated experimental data:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o}\right) = -k_1 t \quad (2)$$

RhB removal by hybrid material in solution was simulated using the second-order kinetic model:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (3)$$

where C_0, C_t (ppm) are RhB concentrations at initial and t moments, respectively; k_1 (min^{-1}) and k_2 ($L.(mg.min)^{-1}$) are pseudo-first- and second-order rate constants.

2.5. Recyclability Test of WO_3/AC Composite

To evaluate the reusability of the WO_3/AC composite, cyclic photocatalytic degradation experiments of RhB were conducted under simulated sunlight for seven consecutive runs. The suspension was filtered after each photocatalytic cycle to recover the catalyst. The recovered WO_3/AC was washed with distilled water and ethanol to get rid of any dye that had stuck to it. It was then dried at 80°C for 12 hours. The dried catalyst was reused in the next cycle under identical experimental conditions. The RhB removal efficiency was determined spectrophotometrically after each cycle, and the results were used to assess the catalyst's stability and durability over multiple uses.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of WO_3/AC composite

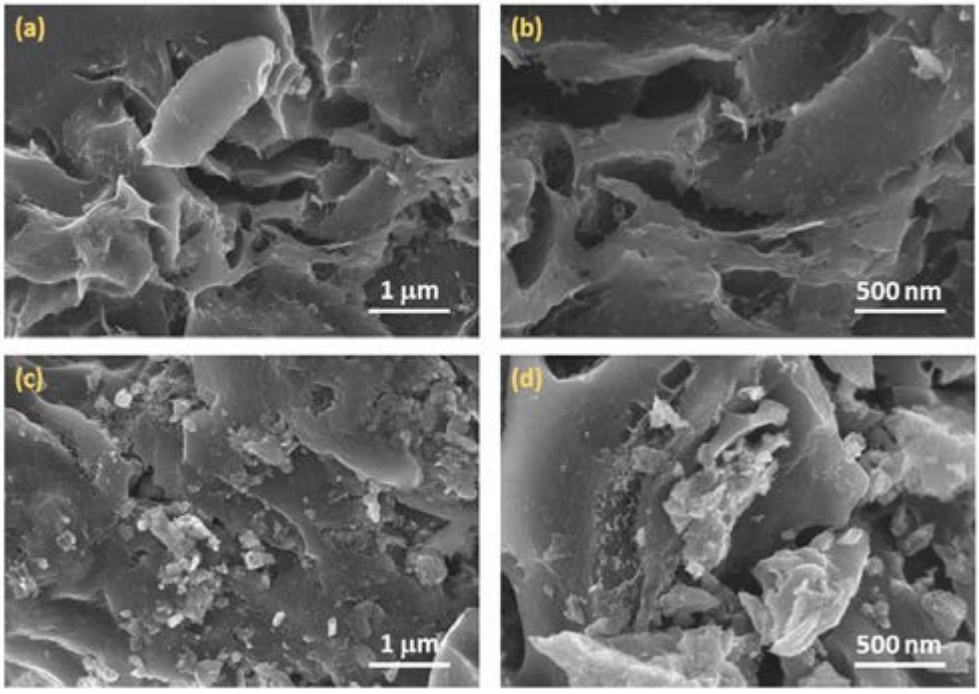


Figure 1. SEM images of AC (a, b) and WO_3/AC composite (c, d).

Figure 1 shows SEM images of the activated carbon (AC) in (a, b) and the WO_3/AC composite in (c, d), highlighting clear morphological differences. Images (a) and (b) reveal a wrinkled and porous carbon surface, typical of thermally treated biomass-derived AC. There are no clear particles visible, and the surface looks clean and smooth. In contrast, images (c) and (d) show numerous nanoscale WO_3 particles dispersed across the carbon matrix. These particles appear as bright, crystalline granules, well-distributed and anchored within the porous carbon texture. The integration of WO_3 introduces surface roughness and more heterogeneity, suggesting successful deposition and potential improvement in photocatalytic functionality due to enhanced interfacial contact and active surface area. Importantly, the WO_3 particles are well spread out and not clumped together, which suggests they can work evenly and effectively in photocatalysis. The SEM analysis shows that WO_3 has been successfully combined with the activated carbon, creating a favorable structure for better adsorption and photocatalysis when breaking down Rhodamine B.

Figure 2 shows the XRD pattern (a) and Raman spectrum (b) of the WO_3/activated carbon (WO_3/AC) composite, which confirms its structure and purity. In the XRD pattern, clear peaks at specific angles show the presence of the monoclinic phase of crystalline WO_3, especially at about 23°- 24° and 34°, while the wide bump between 20° and 30° shows that the activated carbon is mostly unstructured. This combination suggests successful integration of WO_3 into the carbon framework. The Raman spectrum also shows clear peaks between 715 cm^{-1} and 805 cm^{-1}, which are linked to O–W–O stretching vibrations, confirming that WO_3 is present. Additionally, the D and G bands of carbon show up at about 1350 cm^{-1} and 1580 cm^{-1}, respectively, and the moderate ID/IG ratio indicates that the carbon has some disorder. These results together confirm that the composite structure has crystalline WO_3 securely attached to the porous carbon support, which improves its surface activity and charge transfer abilities, making it better for photocatalytic degradation.

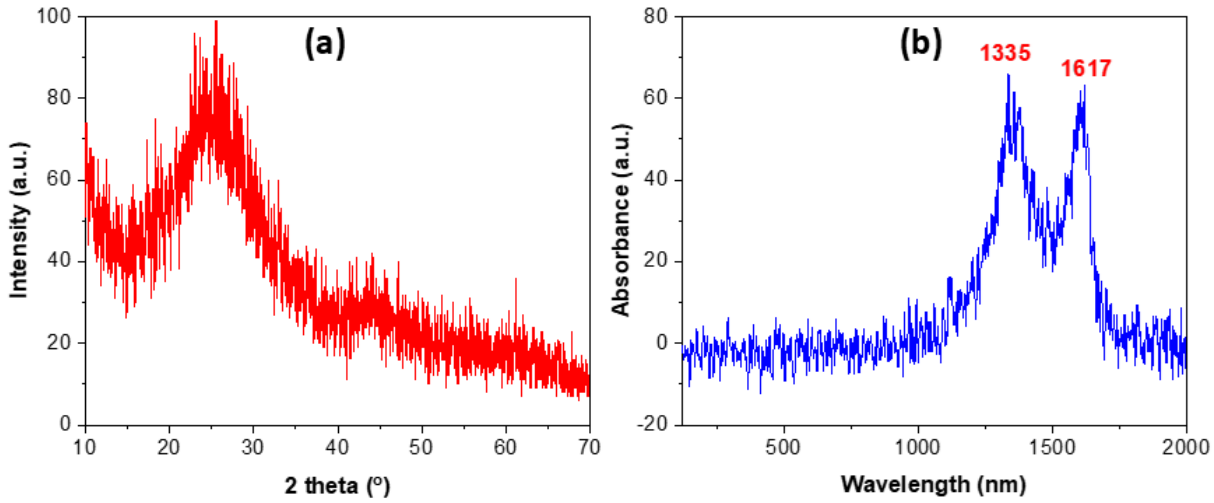


Figure 2. XRD pattern (a) and Raman spectroscopy (b) of WO_3/AC composite.

Figure 3 shows the EDX spectrum of the WO_3/activated carbon (WO_3/AC) composite, which confirms that the elements are present. The spectrum shows clear peaks for tungsten (W), oxygen (O), and carbon (C), which means that WO_3 particles are spread out on the activated carbon support. The strong W signal shows that the existence of WO_3 responsible for photocatalysis, and the oxygen peak is related to the metal oxide and surface functional groups. The carbon peak is attributed to the porous activated carbon matrix, which acts as the adsorption platform and electron acceptor. The absence of any significant impurity peaks indicates a high purity of the synthesised composite. Based on the EDX quantitative analysis, the WO_3/activated carbon (WO_3/AC) composite exhibits the following elemental composition by weight: 69.62% carbon (C), 20.26% oxygen (O), and 10.12% tungsten (W). The results are consistent with the theoretically calculated W content based on the raw material ratio of about 10% by mass. The EDX results confirm that WO_3 is evenly spread on the AC surface and show that the material is good for photocatalytic applications because it has both active metal oxide sites and a large surface area from the carbon network.

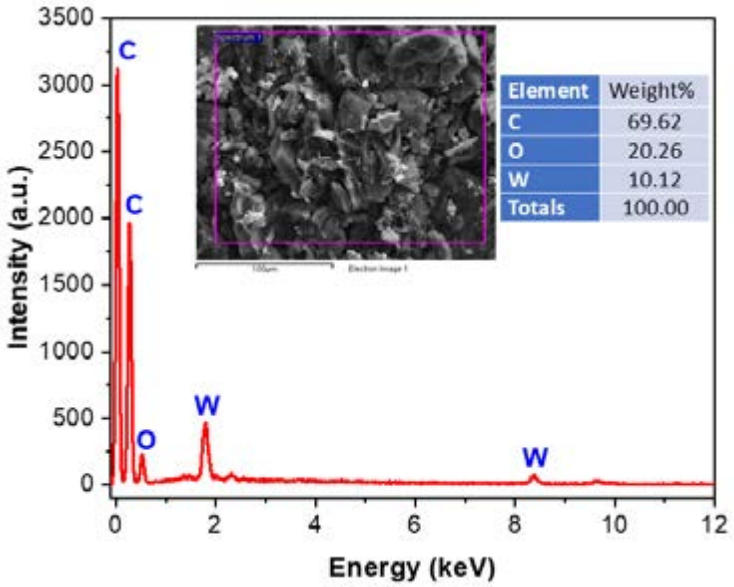


Figure 3. EDX spectroscopy of WO_3/AC composite.

Figure 4 shows the UV-Vis DRS spectrum of the WO_3/AC composite, which absorbs a lot of visible light and has a longer tail extending into the red part of the spectrum. This wide range of light absorption shows that the WO_3/AC composite can capture more light than pure WO_3. The activated carbon probably helps this shift in absorption by creating defects and encouraging charge transfer between WO_3 and the carbon material. Such synergistic effects improve the utilization of simulated sunlight and facilitate the generation of photoinduced charge carriers. So, the way the material behaves with light shows that the WO_3/AC composite is a good fit for using visible light in photocatalysis, making it effective for breaking down Rhodamine B.

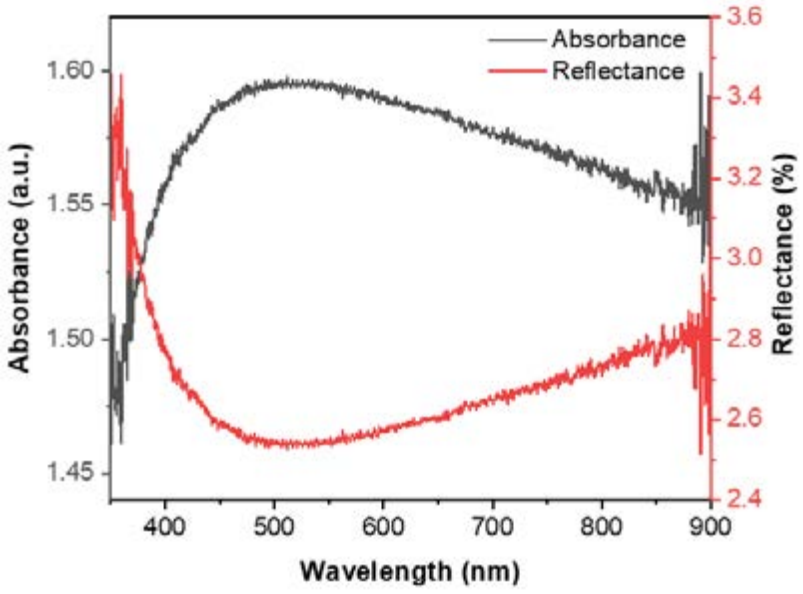


Figure 4. UV-Vis DRS spectroscopy of WO_3/AC composite.

3.2. Photocatalytic degradation of Rhodamine B

Figure 5 shows how well the WO_3/AC composite breaks down Rhodamine B (RhB) when exposed to simulated sunlight. In Figure 5a, the amount of RhB removed goes up quickly with more light exposure,

exceeding 90% in just 120 minutes, demonstrating the composite's strong photocatalytic ability. This high effectiveness is due to the combined action of WO_3 and activated carbon, where the carbon helps to attract the dye and improves the separation of charges, speeding up the breakdown of the dye. In part (a), the RhB removal efficiency increases sharply with irradiation time, reaching over 90% within 120 minutes, which highlights the excellent photocatalytic performance of the composite. This high efficiency is due to the combined effect of WO_3 and activated carbon, where the carbon helps to attract the dye and allows for better separation of charges, speeding up the breakdown of the dye. Figure 5b presents the corresponding UV-Vis absorption spectra of RhB solutions over time. The gradual decrease in absorbance, particularly at the maximum absorption peak (~553 nm), confirms the progressive removal of the dye.

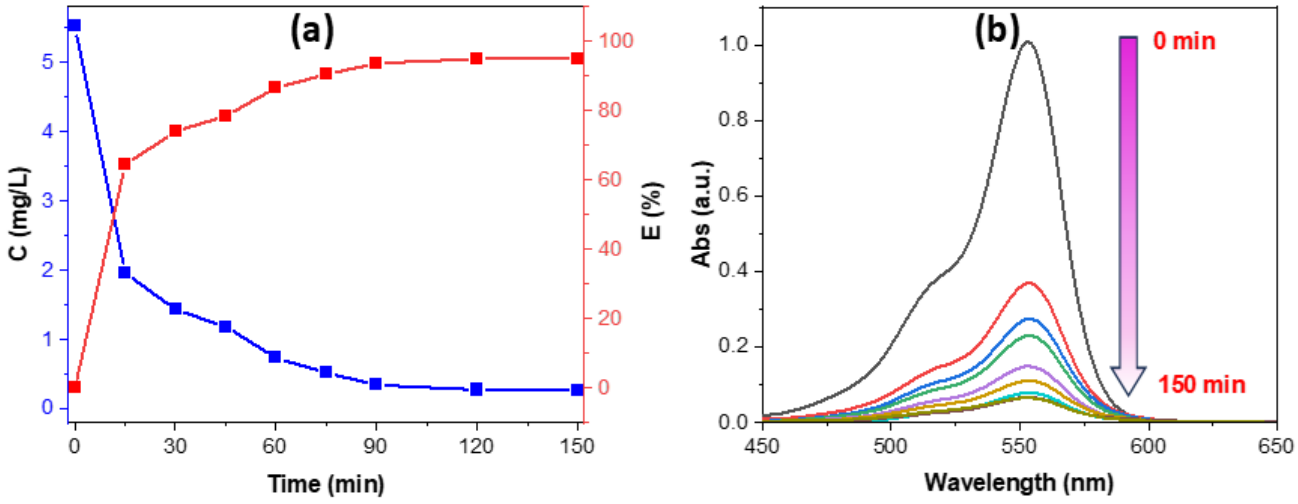


Figure 5. RhB removal efficiency (a) and UV-Vis spectra of RhB (b) with WO_3/AC composite vs. time.

Table 1. Several studies of removal Rhodamine B using composite catalysts.

Material	Conditions	Efficiency, %	References
$ZnO/NiFe_2O_4$	Initial concentration: 10 mg/L; dosage: 1 g/L; contact duration: 180 min	95.7%	[17]
CdSe-ZnO nanocomposite	Initial concentration: 10 mg/L; dosage: 1.5 g/L; contact duration: 180 min	99 %	[18]
Cu-doped ZnO nanoflakes	Initial concentration: 10 mg/L; dosage: 0.1 g/L; contact duration: 360 min	99.62%	[19]
ZnO/AC	Initial concentration: 10 mg/L; dosage: 2 g/L; contact duration: 120 min	80%	[20]
ZnO/granular activated carbon composites	Initial concentration: 5 mg/L; dosage: 0.1 g/L; contact duration: 120 min	97%	[21]
Mn_3O_4/ZnO/AC nanocomposite	Initial concentration: 10 mg/L; dosage: 2 g/L; contact duration: 420 min	95.85%	[22]
WO_3/AC composite	Initial concentration: 5 mg/L; dosage: 0.5 g/L; contact duration: 120 min	95%	This study

Several composite catalysts have been developed for Rhodamine B (RhB) removal with high efficiency under varying conditions. Notably, CdSe-ZnO, Cu-doped ZnO, and ZnO/$NiFe_2O_4$ achieved >95% degradation, though they required higher dosages or longer contact times. ZnO/AC systems also performed well, particularly granular composites at low dosage. In this study, the WO_3/AC composite reached 95% efficiency within 120 minutes at only a 0.5 g/L dosage, demonstrating strong performance with minimal material input. Activated carbon serves a dual function in the composite: (i) It provides a high surface area and porous structure, enhancing the adsorption of Rhodamine B molecules near the photocatalytically active WO_3 sites. (ii) More importantly, AC acts as an effective electron acceptor and transporter, promoting charge separation and suppressing the recombination of photogenerated electron–hole pairs, thereby improving the overall photocatalytic efficiency under simulated sunlight.

Figure 6 shows how Rhodamine B (RhB) breaks down when using the WO_3/activated carbon (WO_3/AC) composite, using two different models: pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b). The plot in Figure 6a shows a moderate linear correlation for the pseudo-first-order model, suggesting that it may not adequately describe the reaction kinetics. In contrast, the pseudo-second-order plot in Figure 6b exhibits a more pronounced linear fit, indicating a better correlation with the experimental data. This means that the RhB degradation process on WO_3/AC is more accurately described by pseudo-second-order kinetics, which suggests that the slowest step involves the sharing or transfer of electrons between RhB molecules and the active sites on the surface of the composite. The pseudo-first-order plot (Figure 6a) has a fair linear relationship with a coefficient of determination R^2 = 0.87928, which means this model only somewhat explains the degradation process. In contrast, the pseudo-second-order model (Figure 6b) fits the experimental data more accurately, with a higher R^2 value of 0.94731. This stronger connection indicates that the RhB degradation happens according to pseudo-second-order kinetics, where chemisorption, likely involving electron exchange or surface interaction between RhB and the WO_3/AC composite, slows down the process. Therefore, the second-order model better captures the photocatalytic behavior of the composite material. The stronger fit of the second-order model highlights the importance of surface interactions in the photocatalytic mechanism.

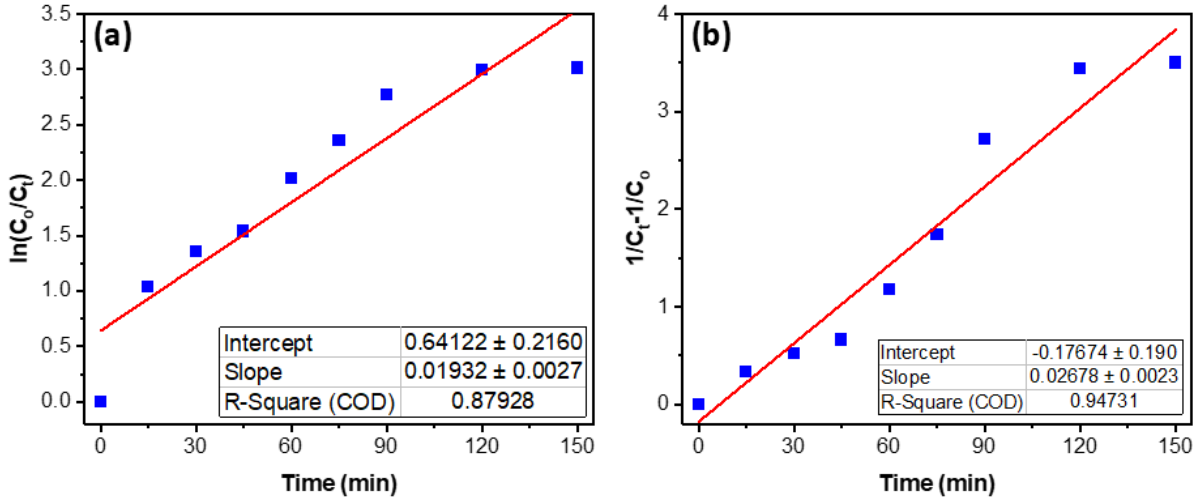


Figure 6. The first-pseudo order (a) and second-pseudo order (b) models of RhB degradation on WO_3/AC composite.

3.3. Recyclability of WO_3/AC photocatalyst

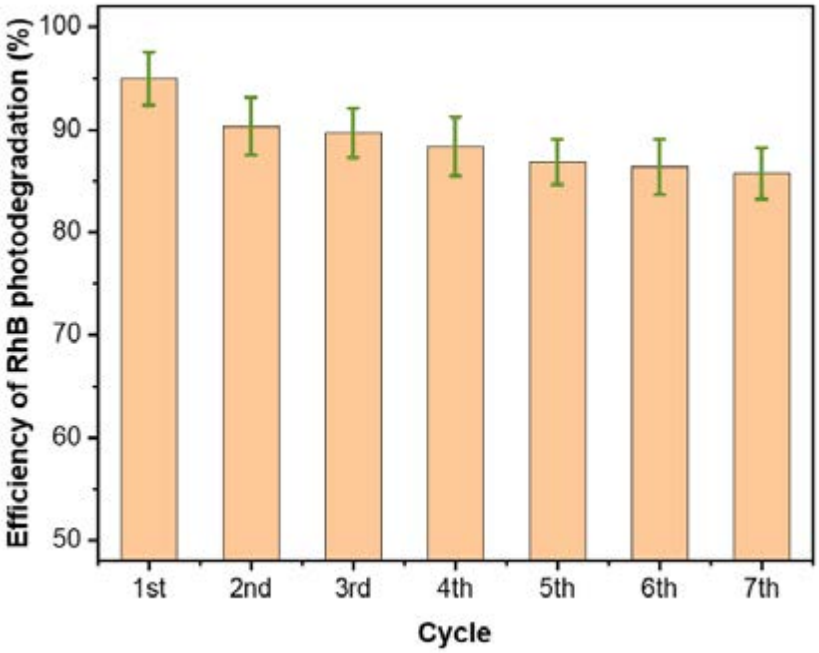


Figure 7. Recyclability of WO_3/AC composite for RhB photodegradation under simulated sunlight.

Figure 7 illustrates the recyclability of the WO_3/AC composite for RhB photodegradation over seven consecutive cycles under simulated sunlight. The degradation efficiency remained high throughout, with only a gradual decline from 98.94% in the first cycle to 86.22% in the seventh cycle. This small drop in efficiency (about 12.7%) could be due to dirt buildup, wear and tear from light exposure, or a slight loss of active areas and photocatalyst material during cleaning and recovery. Nonetheless, the composite retained more than 86% efficiency after multiple uses, indicating strong structural stability, good reusability, and photocatalytic durability. These results confirm that WO_3/AC is a robust and sustainable material suitable for repeated applications in visible-light-driven wastewater treatment.

4. CONCLUSIONS

The WO_3/activated carbon (WO_3/AC) composite made using a hydrothermal method showed great ability to break down Rhodamine B when exposed to simulated sunlight. The studies demonstrated that crystalline WO_3 was effectively integrated with a carbon structure that enhances light absorption, facilitates charge separation, and exhibits high material retention. Photocatalytic tests showed that the composite removed over 90% of Rhodamine B in just 120 minutes of light exposure, following a specific rate of reaction. The UV-Vis spectra further confirmed effective dye decomposition rather than mere adsorption. The WO_3/AC composite also maintained its performance over repeated cycles, highlighting its photostability and reusability. These findings demonstrate that WO_3/AC is a promising, low-cost, and sustainable material for environmental remediation under solar-like conditions.

Acknowledgements. The research funding from the Application-oriented Research Program through the National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) (Grant number: NCUD.01-2024.15) was acknowledged and conducted at the Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center.

REFERENCES

1. Islam, M.M., et al., A critical review on textile dye-containing wastewater: Ecotoxicity, health risks, and remediation strategies for environmental safety. 2025: p. 100165.
2. Lu, Q., et al., Discovery of environmental rhodamine B contamination in paprika during the vegetation process. 2012. **60**(19): 4773-4778.
3. Khader, E.H., et al., Recent advances in photocatalytic advanced oxidation processes for organic compound degradation: A review. 2024: p. 100384.
4. Iyyappan, J., et al., Critical review on wastewater treatment using photo catalytic advanced oxidation process: Role of photocatalytic materials, reactor design and kinetics. 2024. **9**: p. 100599.
5. Paiu, M., et al., Heterogeneous Photocatalysis for Advanced Water Treatment: Materials, Mechanisms, Reactor Configurations, and Emerging Applications. 2025. **15**(10): p. 5681.
6. Raub, A.A.M., et al., Advances of nanostructured metal oxide as photoanode in photoelectrochemical (PEC) water splitting application. 2024. **10**(20).
7. Razali, N.A.M., et al., Review on tungsten trioxide as a photocatalysts for degradation of recalcitrant pollutants. 2021. **309**: p. 127438.
8. Adinaveen, T., et al., Comparative study of electrical conductivity on activated carbons prepared from various cellulose materials. 2016. **41**: p. 55-65.
9. Zhu, J., et al., Fluorine-doped TiO_2/SiO_2/activated carbon ternary hybrids: enhancing adsorption and photocatalytic degradation of rhodamine B and methyl orange. 2024. **176**: p. 112826.
10. Li, X., et al., Challenges of photocatalysis and their coping strategies. 2022. **2**(6): p. 1315-1345.
11. Ruan, Y., Y. Hu, and H.J.C. Cheng, Recent Progress in g-C_3N_4-Based Photocatalysts for Organic Pollutant Degradation: Strategies to Improve Photocatalytic Activity. 2025. **15**(2): p. 148.
12. El-Salamony, R.A., et al., Visible light sensitive activated carbon-metal oxide (TiO_2, WO_3, NiO, and SnO) nano-catalysts for photo-degradation of methylene blue: a comparative study. 2018. **100**(2): 143-156.
13. Nasrollahpour, A., S.J.D. Moradi, and W. Treatment, Photochemical degradation of methylene blue by metal oxide-supported activated carbon photocatalyst. 2016. **57**(19): 8854-8862.
14. Bichave, M.S., et al., Nano-metal oxides-activated carbons for dyes removal: A review. 2023. **77**: 19-30.
15. Tahir, M.B., et al., Activated carbon doped WO_3 for photocatalytic degradation of rhodamine-B. 2020. **10**(3): 869-877.
16. Bhavsar, K., et al., Activated carbon immobilized WO_3 nanocuboids: Adsorption/photocatalysis synergy for the enhanced removal of organic pollutants. 2020. **121**: p. 108215.
17. Stiadi, Y. and T.P.J.E.E.R. Wendari, Tuning the structural, magnetic, and optical properties of ZnO/$NiFe_2O_4$ heterojunction photocatalyst for simultaneous photodegradation of Rhodamine B and Methylene Blue under natural sunlight. 2023. **28**(3).
18. Alshamsi, H.A., M.A. Al Bedairy, and S.H. Alwan. Visible light assisted photocatalytic degradation of Rhodamine B dye on CdSe-ZnO nanocomposite: Characterization and kinetic studies. In IOP conference series: earth and environmental science. 2021. IOP Publishing.

19. Khumphon, J., et al., Boosting Photocatalytic Activity in Rhodamine B Degradation Using Cu-Doped ZnO Nanoflakes. 2025.
20. Chen, J., et al., Synthesis of zinc oxide/activated carbon nano-composites and photodegradation of rhodamine B. 2012. **29**(6): 392-398.
21. Obayomi, K.S., et al., In-Situ Hydrothermal Fabrication of ZnO-Loaded GAC Nanocomposite for Efficient Rhodamine B Dye Removal via Synergistic Photocatalytic and Adsorptive Performance. 2024. **14**(14): p. 1234.
22. Nguyen, H.T., et al., Mechanistic pathway and optimization of rhodamine B degradation using Mn_3O_4/ZnO nanocomposite on microalgae-based carbon. 2025. **15**(8): 6241-6259.

DOI: 10.15625/vap.2025.0169

Tổng hợp xanh AgNPs sử dụng dịch chiết nước cỏ chân vịt và ứng dụng y sinh

Trương Thị Thảo[1*], Nguyễn Thị Thư[2], Triệu Ngọc Mai[2], Lưu Thảo My[2], Nguyễn Thương Tuấn[3]

[1]*Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, Phường Phan Đình Phùng, tỉnh Thái Nguyên*

[2]*Trường THPT Lưu Nhân Chú, Đại Từ, tỉnh Thái Nguyên*

[3]*Viện Khoa học Sự sống, Đại học Thái Nguyên, Phường Phan Đình Phùng, tỉnh Thái Nguyên*

[*]Email: *thao.tt@tnus.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Công nghệ nano nổi lên như một trong những tiến bộ mang tính đột phá nhất trong hóa học, sinh học và y học. Trong số đó, hạt nano silver (AgNPs) đã thu hút sự chú ý đặc biệt do các tính chất lý hóa độc đáo và phổ hoạt động sinh học rộng [1]. AgNPs thể hiện các đặc tính kháng khuẩn, kháng nấm, kháng virus và chống ung thư đáng chú ý, khác biệt so với bạc khối và muối bạc thông thường. Tuy nhiên, các phương pháp tổng hợp AgNPs truyền thống sử dụng các chất khử mạnh như sodium borohydride, hydrazine, làm dấy lên mối lo ngại về an toàn môi trường, hạn chế khả năng mở rộng và ứng dụng y sinh [2]. Để giải quyết những hạn chế này, các nhà nghiên cứu dịch chuyển dần sang các phương pháp tổng hợp xanh, sử dụng chiết xuất thực vật hoặc vi sinh vật làm tác nhân khử [2]. Đặc biệt, tổng hợp qua trung gian thực vật có lợi thế do sự hiện diện của các hợp chất thực vật như flavonoid, phenolic acid, terpenoid, ancaloit và protein, vừa có khả năng khử ion Ag^+và vừa hoạt động như chất hoạt động bề mặt giúp ổn định các hạt nano thu được [3]. Phương pháp này tránh được các sản phẩm phụ độc hại, cải thiện khả năng tương thích sinh học và thường tăng hoạt tính sinh học từ các hợp chất thực vật.

AgNPs tổng hợp xanh sử dụng nhiều loại chiết xuất thực vật đã cho thấy tác dụng đáng kể chống lại các vi khuẩn gây bệnh. Ví dụ, AgNPs được điều chế từ chiết xuất *Azadirachta indica* hoặc *Camellia sinensis* ức chế mạnh đối với *Escherichia coli* (*E. coli*) và *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) [2, 3]. Các nghiên cứu *in vitro* cũng báo cáo rằng AgNPs gây chết tế bào theo chương trình và gây hoại tử các tế bào ung thư, thông qua oxy hóa quá mức, rối loạn chức năng ty thể và hoạt hóa các protease systeine gây chết tế bào [4]. Đáng chú ý, AgNPs thể hiện độc tính chọn lọc, thường ảnh hưởng đến các tế bào khối u mạnh hơn so với các tế bào bình thường, mặc dù cơ chế chọn lọc chính xác vẫn đang được nghiên cứu [5].

Hygroryza aristata Nees, cây cỏ chân vịt, còn gọi là cỏ nổi hay cỏ chửa, cỏ lia thia,… là một loài thực vật thủy sinh thuộc họ Lúa (Poaceae), khá phổ biến ở các tỉnh phía Bắc Việt Nam. Trong y học dân gian Việt Nam, cỏ chân vịt đã được dùng làm thuốc chữa tiểu đường, thủy đậu, tay chân miệng,... Các phân tích hóa thực vật sơ bộ về cỏ chân vịt và các chi liên quan đã phát hiện ra sự hiện diện của flavonoid, polyphenol và tannin có tiềm năng chống oxy hóa và kháng khuẩn đáng kể [6]. Chúng vừa có khả năng hoạt động như các chất cho điện tử hiệu quả để khử các ion bạc, vừa có thể liên kết với bề mặt hạt nano, mang lại sự ổn định tự nhiên và ngăn ngừa sự kết tụ, lại tăng cường hiệu quả kháng khuẩn và chống ung thư [7]. Tuy nhiên, việc nghiên cứu sử dụng cỏ chân vịt trong tổng hợp xanh các vật liệu nano, bao gồm cả AgNPs, vẫn còn hạn chế, chúng tôi hiện chưa tìm được công bố nào.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng chiết xuất cỏ chân vịt tổng hợp xanh của AgNPs, nghiên cứu động học quá trình hình thành AgNPs, khả năng kháng khuẩn và độc tính tế bào trên tế bào ung thư dạ dày MNK45.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất thiết bị

Hóa chất (tinh khiết phân tích): ethanol (99% +, Fisher), silver nitrate ($AgNO_3$, 99,7%, Fisher), dimethyl sulfoxide (DMSO, 99,9%, Fisher), và nước cất hai lần.

Nguyên liệu: Cây cỏ chân vịt thu hái vào tháng 7 năm 2025 tại Quân Chu, Đại Từ, tỉnh Thái Nguyên. Nhận diện cây theo các đặc điểm mô tả trong bộ sách Cây cỏ Việt Nam, tập 3 (10.238 trang 630) [8].

2.2. Chế tạo mẫu và đặc trưng vật liệu

Chế tạo dịch chiết cỏ chân vịt theo quy trình [2]: Cỏ chân vịt thu hái được rửa sạch, phơi khô dưới bóng râm, nghiền thành bột. 10 g bột cỏ chân vịt khô được thấm ướt hoàn toàn trong 100 mL nước cất rồi đem rung siêu âm ở 60 ^oC trong 60 phút. Ly tâm, lọc thu lấy dịch chiết bảo quản ở 4 ^oC dùng cho thí nghiệm.

Chế tạo AgNPs: 50 mL dung dịch muối $AgNO_3$ 0,01 M đun nóng cách thủy trên máy khuấy từ gia nhiệt tới nhiệt độ T (30/60/80 ^oC, sai số 2 ^oC), thêm V mL dịch chiết (2/4/6/8 mL) (pH xấp xỉ 7), tiến hành khuấy trộn ở nhiệt độ T tới thời gian t phút, lấy 5 mL dung dịch, pha loãng gấp đôi rồi đo phổ hấp thụ UV-Vis theo dõi quá trình phản ứng (Các hệ được làm tối thiểu 3 lần, lần 1 đo trực tiếp theo dõi độ hấp thụ (A), do độ hấp thụ lớn nhất đo được lớn hơn 1,5 nên để đảm bảo độ tuân thủ Định luật Beer-Lambert trong vùng quan hệ tuyến tính giữa độ hấp thụ và nồng độ, các hệ làm lại lần 2 và lần 3 được pha loãng 2 lần trước khi đo, lấy giá trị A trung bình). Sau phản ứng để nguội hệ tự nhiên về nhiệt độ phòng. Một phần dung dịch được bảo quản ở nhiệt độ thường theo dõi độ bền và thử hoạt tính y sinh. Phần còn lại ly tâm lạnh tốc độ 10.000 vòng/phút trong 30 phút, thu lấy chất rắn (AgNPs), rửa lại bằng nước cất 2 lần và 1 lần bằng ethanol 96^o, sấy khô ở 60 ^oC, nghiền mịn, bảo quản trong túi miệng zip trong bình hút ẩm. Vật liệu ký hiệu là AgNPsV_T_t (V = thể tích dịch chiết đã dùng, T = nhiệt độ phản ứng (^oC), t = thời gian phản ứng (phút)).

Nghiên cứu các đặc trưng của AgNPs: AgNPs được nghiên cứu cấu trúc tinh thể bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị XRD (Bruker AXS, Germany) ở 45 kV, 40 mA, góc 2θ từ 25^o đến 50^o, bước sóng $\lambda = 1{,}5406$ Å, nhiệt độ phòng. Các liên kết bề mặt đặc trưng của vật liệu được xác định bằng phổ hồng ngoại FTIR trên thiết bị FTIR-4600 (Jasco) bằng kỹ thuật viên nén KBr trong dải số sóng 4000-400 cm^{-1}. Hình thái vật liệu được quan sát bằng thiết bị hiển vi điện tử quét SEM (Hitachi S-480).

2.3. Khảo sát hoạt tính sinh hóa AgNPs tổng hợp xanh

Khả năng kháng khuẩn: Mẫu dịch chiết và các dung dịch AgNPs được pha loãng 10 lần bằng DMSO (nồng độ AgNPs ~ 0,09 µg/mL), xác định khả năng kháng khuẩn *S. aureus, P. aeruginosa* và *E. coli* theo phương pháp khuếch tán đĩa thạch. Thực nghiệm tiến hành tại Khoa Sinh, Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên theo các bước sau: chuẩn bị đĩa peptri chứa 100 µL vi khuẩn nghiên cứu đã được phân tán đều trong môi trường agar bằng que gạt thủy tinh vô trùng. Khoan 5 lỗ (đường kính 8 mm) trên đĩa thạch, mỗi lỗ thêm 100 µL dung dịch mẫu nghiên cứu. Đối chứng dùng dung dịch amoxicillin (AMO) 25 µg/mL. Các đĩa được bảo quản trong ở 4 ^oC trong 1 giờ rồi chuyển sang ủ ở 28±2 ^oC trong 24 giờ rồi đem đo kết quả đường kính vòng kháng khuẩn (mm). Mỗi thí nghiệm thực hiện 3 lần lấy kết quả trung bình.

Khả năng gây độc tế bào ung thư dạ dày MNK45: Khả năng gây độc tế bào ung thư được nghiên cứu theo phương pháp MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium) (Tim Mosman, 1983) tại Phòng thí nghiệm Sinh học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên. Tế bào ung thư dạ dày MNK45 được xử lý với các dung dịch AgNPs6_80 (thuốc) nồng độ khác nhau (pha loãng bằng DMSO tới nồng độ 0,009 - 0,018 - 0,045 - 0,09 - 0,18 - 0,45 - 0,9 µg/mL). 190 µL dịch tế bào MNK45 được xử lý với 10 µL dịch thuốc đã chuẩn bị ở trên (mẫu đối chứng được xử lý bằng 10 µL DMSO), sau đó được nuôi cấy ở 37 ℃, 5% CO_2 và độ ẩm 95%. Sau 48 giờ, môi trường nuôi cấy cũ được tách ra và thêm môi trường nuôi cấy mới có chứa MTT nồng độ 5 mg/ mL, ủ tiếp 4 giờ. Tiếp đó, loại bỏ môi trường nuôi cấy có chứa MTT, dùng 100 µL DMSO để hoà tan các tinh thể, dung dịch đem đo xác định mật độ tế bào (OD) ở 570 nm trên máy quang phổ (Multiskan Sky của Thermo Fisher). Mỗi nồng độ được lặp lại trong 4 giếng cho mỗi thí nghiệm. Tỉ lệ tế bào sống được xác định theo công thức:

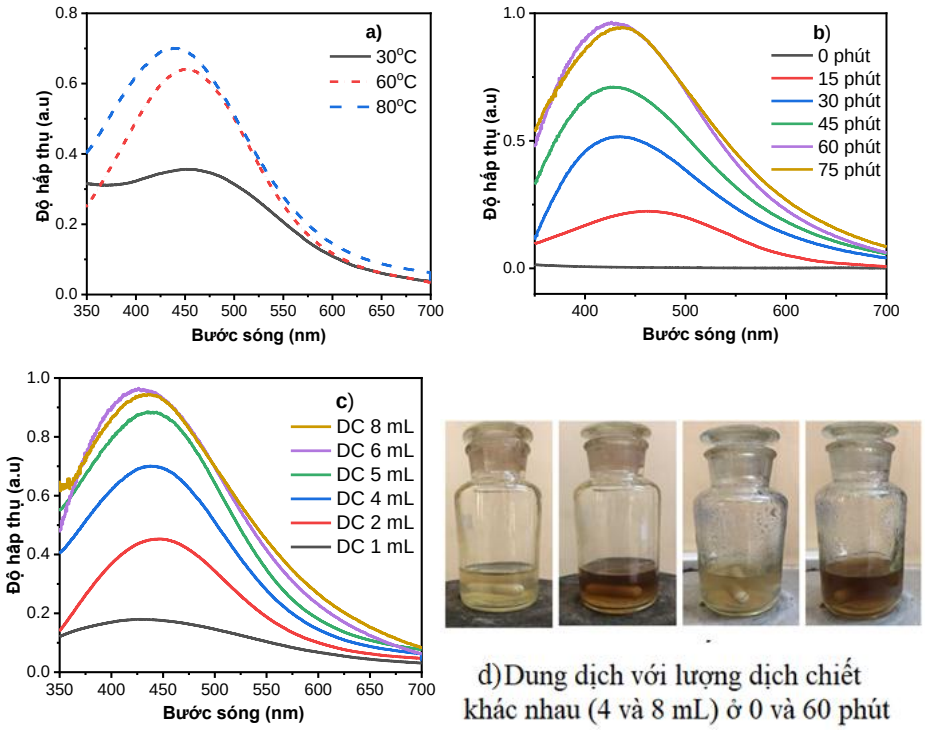
$$\%\ tế\ bào = \frac{OD\ của\ mẫu\ được\ xử\ lý}{OD\ của\ mẫu\ đối\ chứng} . 100\% \quad (1)$$

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Đặc trưng quá trình chế tạo mẫu

Ảnh hưởng của nhiệt độ được nghiên cứu qua phổ Uv-Vis của dung dịch phản ứng sau 45 phút tại các nhiệt độ khác nhau, thể hiện ở Hình 1a. Dễ dàng nhận thấy, phản ứng ở nhiệt độ thường xảy ra rất chậm, sau 45 phút, màu dung dịch chỉ đậm lên không đáng kể so với ban đầu, phổ UV chỉ xuất hiện một đỉnh rộng và tù ở vùng 460 nm, chứng tỏ phản ứng đã xảy ra tuy còn chậm; nhưng ở 60 ^{o}C và 80 ^{o}C phản ứng thay đổi rõ rệt, dung dịch đậm màu và trong, phổ UV xuất hiện đỉnh phổ đặc trưng cho Ag ở vùng 450-430 nm rõ rệt hơn, cường độ đỉnh phổ tăng chứng tỏ lượng Ag được tạo thành cũng lớn hơn, đỉnh phổ dịch về phía bước sóng nhỏ hơn chứng tỏ sản phẩm thu được có kích thước nhỏ hơn, chân phổ mở rộng không đáng kể giữa 60 ^{o}C và 80 ^{o}C chứng tỏ sự thay đổi kích thước không rõ rệt [9]. Một số nghiên cứu khác cũng cho thấy sự hình thành Ag bởi dịch chiết tăng theo nhiệt độ [10]. Căn cứ vào kết quả này, điều kiện phản ứng tại 80 ^{o}C được lựa chọn sử dụng trong các phản ứng tiếp theo.

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng được ghi lại ở Hình 1b. Ở 80 ^{o}C, khi thời gian phản ứng tăng từ 15-60 phút, cường độ đỉnh phổ tăng dần chứng tỏ lượng AgNPs sinh ra tăng dần, vị trí đỉnh phổ dịch chuyển về phía bước sóng nhỏ hơn và chân phổ mở rộng không đáng kể, chứng tỏ kích thước hạt nhỏ hơn và phân tán ổn định hơn theo thời gian. Tuy nhiên, khi thời gian kéo dài từ 60 tới 75 phút, cường độ đỉnh phổ không tăng mà còn dịch chuyển ngược về bước sóng lớn hơn chứng tỏ lượng AgNPs không tăng mà kích thước hạt tăng. Do đó, thời gian phản ứng 60 phút đã chuyển hóa gần như hoàn toàn Ag^{+} thành AgNPs với độ phân tán ổn định. Đây là điều kiện được chọn dùng trong nghiên cứu tiếp theo.



Hình 1. Nghiên cứu phản ứng tổng hợp xanh AgNPs với dịch chiết nước cỏ chân vịt

a) Phổ UV-Vis dung dịch AgNPs4_T_45 ở nhiệt độ khác nhau; b) Phổ UV-Vis dung dịch AgNPs4_80 tại các thời gian khác nhau; c) Phổ UV-Vis dung dịch AgNPs_80_60 với thể tích dịch chiết khác nhau; d) Hình ảnh mẫu thực

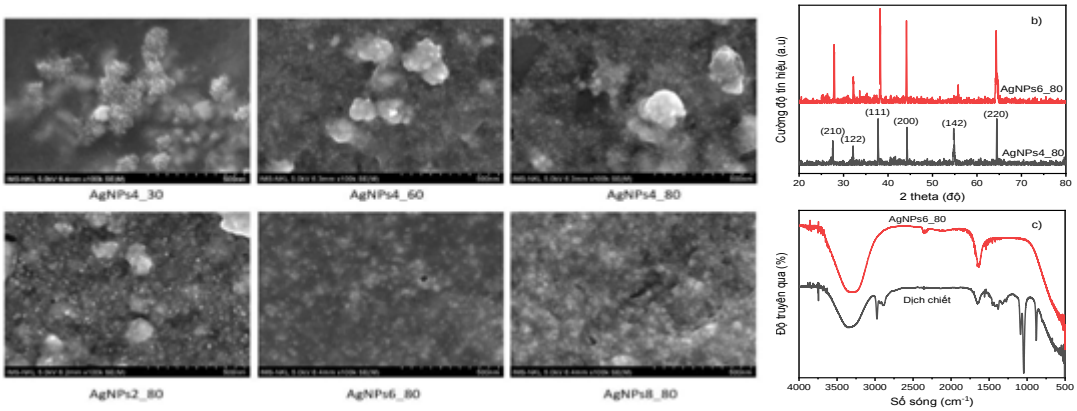
Hình 1c ghi lại đặc trưng dung dịch AgNPs hình thành với lượng dịch chiết sử dụng khác nhau sau 60 phút tại 80 ^{o}C. Khi thể tích dịch chiết tăng dần, cường độ phổ tăng dần, đỉnh phổ cũng dịch chuyển về bước sóng nhỏ hơn, chứng tỏ Ag^{+} bị oxi hóa tăng dần theo lượng dịch chiết phản ứng, điều này cho thấy cơ chế phản ứng chịu ảnh hưởng đáng kể của dịch chiết tham gia vào quá trình oxi hóa Ag^{+}. Khi lượng dịch chiết tăng từ 6 mL lên 8 mL, cường độ phổ không tăng mà đỉnh phổ dịch chuyển ngược về phía bước sóng lớn

hơn, chứng tỏ hạt đang lớn lên, đây có thể do dịch chiết dư so với phản ứng tạo lớp phủ quá dày trên bề mặt AgNPs. Do đó lượng dịch chiết 6 mL là phù hợp.

Tổng kết thí nghiệm nghiên cứu điều chế AgNPs từ dịch chiết nước cỏ chân vịt, điều kiện được lựa chọn là phản ứng của 25 mL dung dịch $AgNO_3$ 0,01 M với 6 mL dịch chiết tại 80 ^oC sau 60 phút. Sản phẩm tại điều kiện này được xác định các đặc trưng vật liệu và đánh giá các hoạt tính y sinh (AgNPs6_80_60).

3.2. Các đặc trưng vật liệu AgNPs tổng hợp xanh với dịch chiết cỏ chân vịt

Đặc trưng các hạt vật liệu được xác định bằng các phương pháp chụp ảnh dưới kính hiển vi điện từ quét SEM, giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ hồng ngoại FTIR. Kết quả thể hiện ở Hình 2.



Hình 2. Một số đặc trưng AgNPs tổng hợp xanh với dịch chiết cỏ chân vịt

a) Ảnh SEM AgNPs tổng hợp xanh; b) Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD); c) Phổ hồng ngoại FTIR

Hình 2a là ảnh SEM tập hợp các hạt AgNPs chế tạo được trong các điều kiện khác nhau. Dễ dàng nhận thấy, các hạt AgNPs đều rất nhỏ, khoảng 10 nm. Khi dùng cùng lượng thể tích dịch chiết 4 mL, ở 30 ^oC, các hạt kết lại từng đám, nhiệt độ tăng lên sự kết đám giảm và kích thước hạt cũng giảm. Cùng phản ứng tại 80 ^oC, khi lượng thể tích dịch chiết tăng từ 2-6 mL, hiện tượng kết đám cũng giảm rõ rệt, kích thước các đám hạt cũng giảm, ở thể tích dịch chiết 6 mL, các hạt gần như phân tán đồng đều, khi thể tích dịch chiết tăng lên 8 mL kích thước các hạt có sự tăng nhẹ và lớp bao bọc hạt (nền hạt) cũng đậm lên, các hạt và lớp bao bọc tiến lại gần nhau, biên hạt không còn rõ ràng, nhìn như các đám hạt liên tục. Như vậy, kết quả này phù hợp với kết quả nhận định được từ đo phổ UV của dung dịch phản ứng thu được.

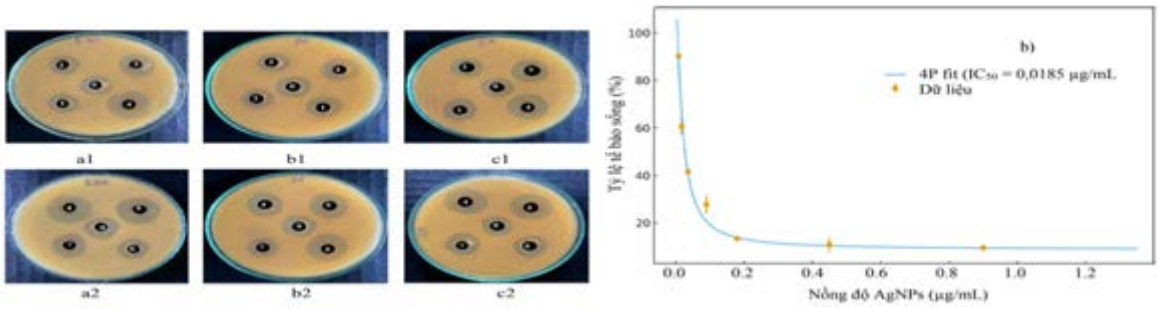
Quan sát Hình 2b cho thấy, giản đồ nhiễu xạ tia X của AgNPs tổng hợp xanh có một số vạch phổ đặc trưng tại các góc 2 theta 27,7^o, 32,2^o, 38,1^o, 44,3^o, 54,8^o và 64,4^o ứng với các mặt phẳng mạng tinh thể (210), (122), (111), (200), (142) và (220) của cấu trúc silver lập phương tâm mặt (JCPDS 04-0783, [11]). Điều này cho thấy đã thành công tổng hợp AgNPs từ dung dịch $AgNO_3$ với dịch chiết nước cỏ chân vịt.

Hình 2c cho thấy, phổ FTIR của dịch chiết cỏ chân vịt gồm nhiều đỉnh phức tạp, trong đó có các đỉnh đặc trưng vùng 3300-3400 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết O-H trong nước hoặc nhóm OH hữu cơ, đỉnh hấp thụ vùng 2800-2950 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-H trong gốc ankyl, đỉnh hấp thụ vùng 1650 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=O và C=C, các đỉnh vùng 1456-1274 cm^{-1} đặc trưng của các liên kết C-C và C=C vòng thơm, các liên kết tại 1042 cm^{-1} và 1083 cm^{-1} đặc trưng cho các liên kết C-O-C, đỉnh hấp thụ tại 879 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C-H ngoài vòng thơm [12]. Trong khi đó, phổ FTIR của AgNPs tổng hợp xanh với dịch chiết cỏ chân vịt ngoài đỉnh hấp thụ vùng 3200-3300 cm^{-1} thì còn xuất hiện một đỉnh rõ nét vùng 1650 cm^{-1}, dịch chuyển không đáng kể so với dịch chiết, chứng tỏ trên bề mặt AgNPs được gắn hợp chất hữu cơ chứa nhóm chức C=O, C=C và O-H. Đây là các chất đóng vai trò biến tính bề mặt AgNPs đến từ dịch chiết, làm bền AgNPs phân tán trong dung dịch nước, đồng thời có thể tăng cường hoạt tính y sinh của AgNPs.

3.3. Hoạt tính y sinh của AgNPs tổng hợp xanh với dịch chiết cỏ chân vịt

AgNPs (ký hiệu rút gọn là AgNPsV_T do đều lấy ở 60 phút) được đánh giá hoạt tính kháng các vi khuẩn *E. coli, P. aeruginosa, (PA)* và *S. aureus, (SA)* theo phương pháp khuếch tán đĩa thạch. Kết quả thể hiện ở Hình 3a cho thấy, khả năng kháng khuẩn của các dung dịch AgNPs thu được tăng dần khi nhiệt độ phản ứng tổng hợp tăng và khi thể tích dịch chiết tăng từ 2 mL tới 6 mL, nhưng giảm khi dùng tới 8 mL dịch

chiết, mặc dù dịch chiết có hiệu quả kháng khuẩn xấp xỉ mẫu AgNPs4_30, yếu hơn kháng sinh AMO nhưng các mẫu AgNPs_80 tổng hợp với lượng dịch chiết 4/6/8 mL đều mạnh hơn AMO. Trong đó, đường kính vòng kháng khuẩn cao nhất là trên khuẩn *E. coli* và *S. aureus* (25 mm bởi AgNPs6_80 0,09 µg/mL), tiếp theo là khuẩn *P. aeruginosa* (24 mm bởi AgNPs8_80 0,09 µg/mL), trong khi đường kính vòng kháng khuẩn tương ứng bởi AMO 25 µg/mL lần lượt là 19 mm, 19 mm và 18 mm. Kết quả này chứng tỏ kích thước hạt và trạng thái phân tán các hạt AgNPs có ảnh hưởng mang tính chi phối chủ yếu tới hoạt tính kháng khuẩn.



Hình 3. a) Khả năng kháng khuẩn *E. coli* (a1, a2), *P. aeruginosa* (b1, b2) và *S. aureus* (c1, c2)
0 = AMO 25 µg/mL; 1 = Dịch chiết; 2 = AgNPs4_30; 3 = AgNPs4_60; 4 = AgNPs4_80; 5 = AgNPs6_80; 6 = AgNPs8_80; 7 = AgNPs2_80 (các dung dịch gốc 1-7 pha loãng 10 lần)
b) Đường cong độc tính tế bào theo nồng độ AgNPs6_80 theo mô hình 4PL

AgNPs6_80 được dùng đánh giá khả năng gây độc tế bào ung thư dạ dày MNK45. Dữ liệu được mô tả theo mô hình logistic 4 tham số (4PL) theo phương trình:

$$S(C) = D + \frac{A-D}{1+(\frac{C}{IC_{50}})^n} \quad (2)$$

trong đó: S(C) là tỉ lệ tế bào sống tại nồng độ C, A ứng với mẫu kiểm soát (100% tế bào sống); D là tỉ lệ đáp ứng tại nồng độ rất thấp (thường chọn = 0); IC_{50} là nồng độ gây giảm 50% tế bào; n là hệ số Hill -độ dốc đường cong [13]. Đồ thị ở Hình 3b cho thấy, ở nồng độ rất nhỏ, 0,009 µg/mL, AgNPs6_80 đã có khả năng gây chết khoảng 10% tế bào MNK45. Khi nồng độ AgNPs6 _80 tăng, hiệu quả gây chết tế bào tăng nhanh tới 89% tại nồng độ 0,18 µg/mL, nhưng khi nồng độ tăng lên 0,9 µg/mL thì hiệu quả gây độc tế bào MNK45 gần như không tăng nữa. Đây là vấn đề cần tiếp tục nghiên cứu thêm. Theo mô hình 4PL thì IC_{50} là 0,0185±0,0063 µg/mL và n = 1,4±0,3, điều đó có nghĩa là AgNPs gây độc tế bào có thể mang tính "ngưỡng hiệu ứng" (tác động đồng loạt khi đạt nồng độ tới hạn), hoặc liên quan đến trạng thái oxy hóa quá mức, gây tổn thương màng và rối loạn chức năng nội bào, gây vỡ và bong tế bào đồng thời [14].

Bảng 1. Hoạt tính y sinh của một số AgNPs tổng hợp xanh khác nhau

STT	Dịch chiết dùng tổng hợp	Nồng độ AgNPs (µg/mL)	Đường kính vòng kháng khuẩn	Gây độc tế bào ung thư (IC_{50})	Tài liệu tham khảo
1	Lá *Azadirachta indica*		*E. coli* 9 mm; SA 9 mm		[2]
2	*Echinophora platyloba*		MIC *E. coli* 119,06; SA 59,53 µg/mL		[9]
3	Lá chè	100	PA 26 mm; SA 29 mm		[15]
4	Vỏ cây *Pistacia atlantica*			Dạ dày, 132 µg/mL	[14]
5	*Ardisia gigantifolia*			Dạ dày, 1,03-1,37 µg/mL	[16]
6	Cỏ chân vịt	0,9	*E. coli* 25 mm; SA 25 mm, PA 24 mm	Dạ dày, 0,0185 µg/mL	Nghiên cứu này

Kết quả nghiên cứu so sánh với một số công bố trước đó thể hiện ở Bảng 1. Bảng tổng hợp so sánh cho thấy AgNPs tổng hợp xanh từ dịch chiết cỏ chân vịt có hoạt tính y sinh tốt.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát các điều kiện hình thành AgNPs sử dụng dịch chiết cỏ chân vịt (*Hygroryza aristata* Nees). Điều kiện tối ưu là 50 mL dung dịch $AgNO_3$ 0,01 M tương tác với 6 mL dịch chiết nước cỏ chân vịt ở 80 ^oC sau 60 phút. Sản phẩm thu được có kích thước nano đồng đều, bền phân tán, bề mặt gắn hợp chất hữu cơ. Về hoạt tính sinh học, AgNPs thể hiện hiệu quả kháng khuẩn mạnh đối với *E. coli*, *P. aeruginosa* và *S. aureus*, vượt trội so với kháng sinh AMO, ở nồng độ 0,09 µg/mL, đường kính vòng kháng khuẩn đạt 22-25 mm. Đồng thời, AgNPs gây độc đáng kể lên tế bào ung thư dạ dày MNK45, gây chết 90% tại nồng độ AgNPs 0,9 µg/mL. Dữ liệu thực nghiệm tuân theo mô hình logistic 4 tham số với IC_{50} 0,0185 µg/mL, hệ số Hill n = 1,4±0,3, phản ánh cơ chế gây độc tế bào là do đồng thời nhiều yếu tố tác động bởi AgNPs. Kết quả này mở ra tiềm năng ứng dụng AgNPs - cỏ chân vịt trong phát triển chế phẩm kháng khuẩn và hỗ trợ điều trị ung thư, đồng thời định hướng cho các nghiên cứu sâu hơn về cơ chế tác động và an toàn sinh học trong tương lai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Rai, M., Yadav, A., Gade, A., & Ingle, A. - Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. Biotechnology Advances, **27**(1) (2009) 76-83. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.09.002
2. Ahmed, S., Saifullah, Ahmad, M., Swami, B. L., & Ikram, S. - Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* aqueous leaf extract. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, **9**(1) (2016) 1-7. https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.06.006
3. Singh, P., Kim, Y. J., Zhang, D., & Yang, D. C. - Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms. Trends in Biotechnology, **34**(7) (2016) 588-599. https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.02.006
4. Gurunathan, S., Park, J. H., Han, J. W., & Kim, J. H. - Comparative assessment of the apoptotic potential of silver nanoparticles synthesized by *Bacillus tequilensis* and *Calocybe indica* in MDA-MB-231 human breast cancer cells: targeting p53 for anticancer therapy. International Journal of Nanomedicine, 10 (2015) 4203-4223. https://doi.org/10.2147/IJN.S83953.
5. AshaRani, P. V., Low Kah Mun, G., Hande, M. P., Valiyaveettil, S. - Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells. ACS Nano, **3**(2) (2009) 279-290. https://doi.org/10.1021/nn800596w.
6. Hossain, S, et al. - A promising antidiarrhoeal, antimicrobial and anthelmintic effect of methanolic extract of hygroryza aristata leaves, Pharmacologyonline, 2 (2019), 294-302.
7. Bain, M., Fatima, G., Jamil, F., Ajmal, K., Mumtaz, H., Aslam, A., Shahid, A. - Synthesis of silver nanoparticles: a plant extracts mediated ecofriendly approach. Insights-Journal of Health and Rehabilitation, 3(4) (Health and Rehabilitation): (2025), 582-590, 10.71000/men2cc73.
8. Ph(2025), 582-590, 10.71000/men2cc73.litation, 3(4)Trr, 2000.
9. Rahmatian, N., Abbasi, S., Yaraki, M., Abbasi. N., - *Echinophora platyloba* extract-mediated green synthesis of silver nanoparticles: Fine-tuning the size towards enhanced catalytic and antibacterial properties, Journal of Molecular Liquids 391 (2023) 123327.
10. Liu, H., Zhang, H., Wang, J., Wei, J. - Effect of temperature on the size of biosynthesized silver nanoparticle: Deep insight into microscopic kinetics analysis, Arabian Journal of Chemistry, **13(1),** (2020), 1011-1019. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.09.004.
11. Mehta, B. K., Chhajlani, M., Shrivastava. B. D., - Green synthesis of silver nanoparticles and their characterization by XRD, IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1234567890 **836** (2017) 012050. doi :10.1088/1742-6596/836/1/012050.
12. Muruganandam, L., Krishna, A., Reddy, J., Nirmala, G.S., - Optimization studies on extraction of phytocomponents from betel leaves, Resource-efficient Technologies, **3**(4) (2017) 385-393. DOI:10.1016/j.reffit.2017.02.007.
13. Motulsky, H., & Christopoulos, A. - Fitting models to biological data using linear and nonlinear regression: A practical guide to curve fitting. Oxford University Press, 2004.

14. Dang, L., Yang, J., Negm, S.A., El-kott, F., Shati, A. A., Ghamry, H. I., Karmakar, B., - Treatment of gastric cancer by green mediated silver nanoparticles using *Pistacia atlantica* bark aqueous extract, Open Chemistry, **21**(1) (2023) 20230157. https://doi.org/10.1515/chem-2023-0157
15. Phtps://doi.org. - T -ps://doi.org/10.1515/chem-2023-0157em-2023-0157" A. A., Ghamry, H. Ikháng khuẩn, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học. T-ps://doi.org/10.1515/chem.
16. Le, T.T.H., Ngo, T.H., Nguyen, T.H., Hoang, V.H., Nguyen, V.H., Nguyen, P.H., Anti-cancer activity of green synthesized silver nanoparticles using *Ardisia gigantifolia* leaf extract against gastric cancer cells, Biochemical and Biophysical Research Communications, **661** (2023) 99-107. https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2023.04.037.

Greensynthesis AgNPs using *Hygroryza aristata* Nees extract and biomedical application

Abstract. In this study, silver nanoparticles (AgNPs) were first greenly-synthesized for the first time using aqueous extract of *Hygroryza aristata* Nees as a natural reducing and stabilizing agent. This eco-friendly approach eliminates the use hazardous chemicals and utilizes locally available plant resources. The formation of AgNPs was confirmed by UV-Vis spectroscopy, showing a distinct surface plasmon resonance peak, while SEM and XRD analyses demonstrated nanoscale particle size and crystalline structure. FTIR spectra indicated the presence of phytochemical functional groups responsible for reduction and capping processes. The biosynthesized AgNPs exhibited strong antibacterial activity against *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Staphylococcus aureus*, surpassing the effectiveness of amocixillin. Furthermore, in vitro cytotoxicity assays revealed significant, concentration-dependent inhibition of MNK45 gastric cancer cell proliferation, achieving 90% at 0,9 µg/mL AgNPs, IC_{50} is 0.0185 µg/mL. These results not only confirm the potential application of *H. aristata*-mediated AgNPs as both antimicrobial and anticancer agents but also suggests directions for development of nanomaterials in supporting cancer treatment. The study provides scientific basis for the valorization of a sustainable biomedical solutions from indigenous resources.

Keywords: AgNPs, greensynthesis, *Hygroryza aristata* Nees, antibacterial, cytotoxic MNK45.

DOI: 10.15625/vap.2025.0170

Green synthesis of CeO_2 using *Diplazium esculentum* extract decorated on g-C_3N_4 for methylene blue photodegradation

Nguyen Thuy Diem Thao[1,2,4,5], Phan Quang Huy Hoang[1,2,3,4,5,6], Dang Thanh Cong Minh[1,2,4,5], Tran Dang Khoa[1,2,4,5], Nguyen Ngoc Nghia[7], Mai Thanh Phong[1,2,4,5], Doan Thi Yen Oanh[8], Duong Tuan Quang[9], Nguyen Huu Hieu[1,2,4,5,*]

[1]VNU-HCM, Key Laboratory of Chemical Engineering and Petroleum Processing (Key CEPP Lab), Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT),

268 Ly Thuong Kiet street, Dien Hong ward, Ho Chi Minh City, Viet Nam

[2]Faculty of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT),

268 Ly Thuong Kiet street, Dien Hong ward, Ho Chi Minh City, Viet Nam

[3]Faculty of Environment and Natural Resources, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), 268 Ly Thuong Kiet Street, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City, Viet Nam

[4]Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT),

268 Ly Thuong Kiet street, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City, Viet Nam

[5]Vietnam National University Ho Chi Minh City (VNU-HCM),

Linh Xuan ward, Ho Chi Minh City, Viet Nam

[6]Faculty of Biology and Environment, Ho Chi Minh City University of Industry and Trade,

Ho Chi Minh City, Viet Nam

[7]Faculty of Applied Sciences, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Viet Nam

[8]Publishing House for Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,

Ha Noi, Viet Nam

[9]Department of Chemistry, Hue University of Education, Hue University, Hue, Viet Nam

[*]Email: *nhhieubk@hcmut.edu.vn*

Abstract. The development of eco-friendly photocatalysts with efficient visible-light activity is critical for sustainable wastewater treatment. This study presents a green synthesis approach to fabricate cerium oxide (CeO_2) nanoparticles using *Diplazium esculentum* extract, integrated with graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) to form CeO_2/g-C_3N_4 heterostructures. The materials were characterized by FTIR, XRD, FE-SEM, and UV-Vis spectroscopy, confirming successful heterojunction formation. The CeO_2/g-C_3N_4 composites exhibited enhanced photocatalytic degradation of methylene blue (MB), achieving up to 92.7% degradation within 120 minutes under visible light, attributed to improved charge separation and visible-light absorption via interfacial heterojunctions. The effects of MB concentration was systematically studied to investigate the processing efficiency. Radical scavenging experiments revealed that superoxide ($\bullet O_2^-$) and hydroxyl (•OH) radicals are the primary reactive species. This work demonstrates the potential of green-synthesized CeO_2/g-C_3N_4 heterostructures for efficient environmental remediation.

Keywords: Green synthesis, graphitic carbon nitride, cerium oxide, methylene blue, photocatalyst, heterostructure.

1. INTRODUCTION

Over the past decades, rapid industrialization and urban growth have intensified environmental pollution and energy shortages [1]. Among various contaminants, methylene blue (MB) is the cationic dye of

the phenothiazine family, is mainly used in biological and medical fields [2]. MB's chemical stability and poor biodegradability pose significant challenges for conventional wastewater treatment methods, such as adsorption or biological processes [3]. Photocatalysis offers a sustainable solution by generating reactive oxygen species (ROS), including hydroxyl (•OH) and superoxide ($\bullet O_2^-$), radicals, to degrade organic pollutants into harmless products [4].

Graphitic carbon nitride has attracted extensive attention due to its suitable bandgap (2.7 eV), visible-light response, and high thermal stability [5]. However, its performance is restricted by fast charge recombination, low conductivity, and limited surface area [6]. To overcome these drawbacks, coupling g-C_3N_4 with CeO_2 is considered an effective approach. CeO_2 possesses excellent redox capability through the Ce^{3+}/Ce^{4+} pair, high oxygen storage capacity, and abundant oxygen vacancies, which enhance charge transfer and photocatalytic activity [7]. However, conventional synthesis routes for CeO_2 often rely on harsh reagents and energy-intensive conditions, which contradict the principles of sustainable chemistry. Therefore, green biosynthesis using plant extracts has attracted growing attention as an eco-friendly approach, where phytochemicals act as natural reducing and stabilizing agents, enabling the formation of metal oxides under mild and environmentally benign conditions.

Diplazium esculentum (*D. esculentum*), abundant in tropical Asia, contains flavonoids, phenolic acids, and tannins capable of reducing metal ions and stabilizing nanoparticles [8]. Using its extract not only enables the formation of defect-rich CeO_2 nanostructures but also valorizes agricultural residues, aligning with sustainable material development principles.

In this work, CeO_2 nanoparticles were synthesized via a green method using *D. esculentum* extract as a natural reducing and stabilizing agent, and subsequently combined with g-C_3N_4 to construct CeO_2/g-C_3N_4 composites heterojunction. The composite was characterized by FTIR, XRD, FE-SEM, and UV-Vis analyses. Its photocatalytic activity was evaluated through MB degradation. This work aims to develop a sustainable and high-performance photocatalyst for environmental remediation.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

Sodium hydroxide (NaOH, AR), melamine ($C_3H_6N_6$, 99 %), urea (CH_4N_2O, 99 %), sulfuric acid (H_2SO_4, AR), disodium ethylenediaminetetraacetic ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8.2H_2O$, AR), p-benzoquinone ($C_6H_4O_2$, AR (p-BQ)), manitol ($C_6H_{14}O_6$, AR), and potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$, AR), were supplied by Xilong. Cerium nitrate hexahydrate ($Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, 99%) was purchased in Shanghai Titan Scientific Co., Ltd, China. Double distilled water (DW) was used throughout all the experiments. *D. esculentum* was purchased at private store, Binh Duong province, Vietnam.

2.2. Methods

2.2.1. Synthesis of graphitic carbon nitride

Graphitic carbon nitride was prepared through a straightforward thermal polymerization process, following the method described in our previous study [9]. An equal weight of melamine and urea was thoroughly mixed and ground until a uniform powder was obtained. The homogeneous mixture was placed in a covered crucible and heated at 550 °C for 4 h under ambient atmosphere. After the furnace cooled naturally to room temperature, the resulting yellow powder was collected for further use.

2.2.2. Preparation of Diplazium esculentum extract

The extraction process of *D. esculentum* began with thorough washing using clean and distilled water, followed by drying to remove moisture. the dried material was ground into fine powder, and 10 g of the powder was mixed with 100 mL of distilled water in a 250 mL beaker. The mixture was heated at 50 °C for 1 h and sonicated for another 1 h. The resulting extract was vacuum-filtered to remove solids and stored at 4 °C for further use.

2.2.3. Green synthesis of CeO_2

In this study, CeO_2 was prepared following our previously reported procedure with minor modifications [10-12]. In a typical synthesis, 50 mL of the *D. esculentum* extract was mixed with 200 mg of $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ under continuous stirring. The suspension was stirred for 1 h, then subjected to hydrothermal treatment at 180 °C for 6 h. The obtained precipitate was collected, dried, and subsequently calcined at 800 °C for 1 h to yield the white CeO_2 powder.

2.2.4. Synthesis of CeO_2/g-C_3N_4 composite

CeO_2 decorated on g-C_3N_4 (CeO_2/g-C_3N_4) composites were synthesized using a sonication-assisted method. Typically, 1 g of g-C_3N_4 was dispersed in 50 mL of distilled water and ultrasonicated for 1 h, followed by the addition of a specific amount of CeO_2 and further sonication for 1 h. The mixture was then centrifuged and the solid product was dried at 60 °C. The CeO_2/g-C_3N_4 composites with 5, 10, and 15 wt% CeO_2 were obtained and labeled as 5CeO_2/g-C_3N_4, 10CeO_2/g-C_3N_4, and 15CeO_2/g-C_3N_4, respectively.

2.2.5. Characterization method

The functional groups present in the synthesized materials were identified using FTIR (Alpha-E, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany). The crystalline phases were analyzed by XRD (D2 Phaser, Bruker, Germany) employing Cu Kα radiation (λ = 0.1541 nm) over a 2θ range of 5−80°. Surface morphology was examined using FE-SEM (Hitachi S4800, USA). Photocatalytic performance and optical absorption were evaluated using UV−Visible spectroscopy (UV−Vis, Thermo Scientific, Thermal 220).

2.2.6. Photodegradation of MB

The photodegradation of the synthesized materials was systematically assessed through the degradation of MB under irradiation of halogen lamp (50W, 12V, $\lambda \geq 410$ nm). The water circulation cooling system is used to maintain the setup at room temperature. In each test, 20 mg of photocatalyst was dispersed into an 50ml of MB solution with an initial concentration of 10 ppm and an initial pH of 5.5. Prior to illumination, the suspension was magnetically stirred in the dark for 30 minutes to ensure adsorption−desorption equilibrium. During irradiation, 3 mL samples were withdrawn at regular intervals of 30 minutes, followed by immediate filtration with a pore size of 0.45 μm and a diameter of 13 mm before UV–Vis measurements to eliminate any solid residues. The absorbance of MB at 664 nm was monitored using a UV−Vis spectrophotometer. The degradation efficiency was calculated using Equation (1).

$$\textbf{Photodegradation efficiency}\ (\%) = \frac{(\mathbf{C_0} - \mathbf{C_t})}{\mathbf{C_0}} \times \mathbf{100} \quad (1)$$

where C_0 and C_t (ppm) are the initial concentration and concentrations at time t of the MB, respectively.

In parallel, the impact of the pollutant concentration on the photodegradation efficiency was systematically investigated. To elucidate the underlying degradation mechanism, the involvement of key reactive species, including (h^+), electrons (e^-), hydroxyl radicals (•OH), and superoxide radicals (•O_2^-) were analyzed using scavengers such as EDTA, $K_2Cr_2O_7$, mannitol, and BQ, respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characteristics of materials

Figure 1a shows the FTIR spectra of g-C_3N_4, CeO_2, and CeO_2/g-C_3N_4 composites. Pure g-C_3N_4 exhibits bands at 1200−1600 cm^{-1} corresponding to C–N and C=N stretching vibrations, while CeO_2 shows characteristic Ce−O lattice bands below 800 cm^{-1} [12]. The composites display combined features of both g-C_3N_4 and CeO_2, confirming successful integration. Slight shifts and peak broadening in the 1000−1500 cm^{-1} region suggest interfacial interactions between g-C_3N_4 and CeO_2, which become more evident with higher CeO_2 content, indicating strong coupling within the heterostructure [12]. Figure 1b displays the XRD

patterns of g-C_3N_4, CeO_2, and CeO_2/g-C_3N_4 composites. Pure g-C_3N_4 shows characteristic diffraction peaks at 13.1 and 27.4°, corresponding to the (100) and (002) planes of graphitic carbon nitride. CeO_2 exhibits sharp peaks at 28.61, 33.1, 47.5, and 56.8°, indexed to the (111), (200), (220), and (311) planes of cubic fluorite CeO_2 [13]. In the composites, both sets of peaks appear, confirming the coexistence of g-C_3N_4 and CeO_2 phases. The intensity of CeO_2 peaks increases with loading, indicating successful incorporation and enhanced crystallinity of CeO_2 within the heterostructure. The SEM images (Figure 2c–f) illustrate the morphological features of g-C_3N_4, CeO_2, and the 10CeO_2/g-C_3N_4 composite. Pure g-C_3N_4 (Figure 1c) exhibits a typical layered sheet-like structure with a relatively smooth surface. CeO_2 (Figure 1d) shows aggregated nanoparticle morphology forming coral-like clusters due to particle agglomeration. In the 10CeO_2/g-C_3N_4 composite (Figure 1e and f), CeO_2 nanoparticles are uniformly distributed on the g-C_3N_4 sheets, promoting intimate interfacial contact and partial layer separation. This configuration enhances surface exposure and facilitates charge transfer across the CeO_2 to g-C_3N_4 interface, which is favorable for photocatalytic activity.

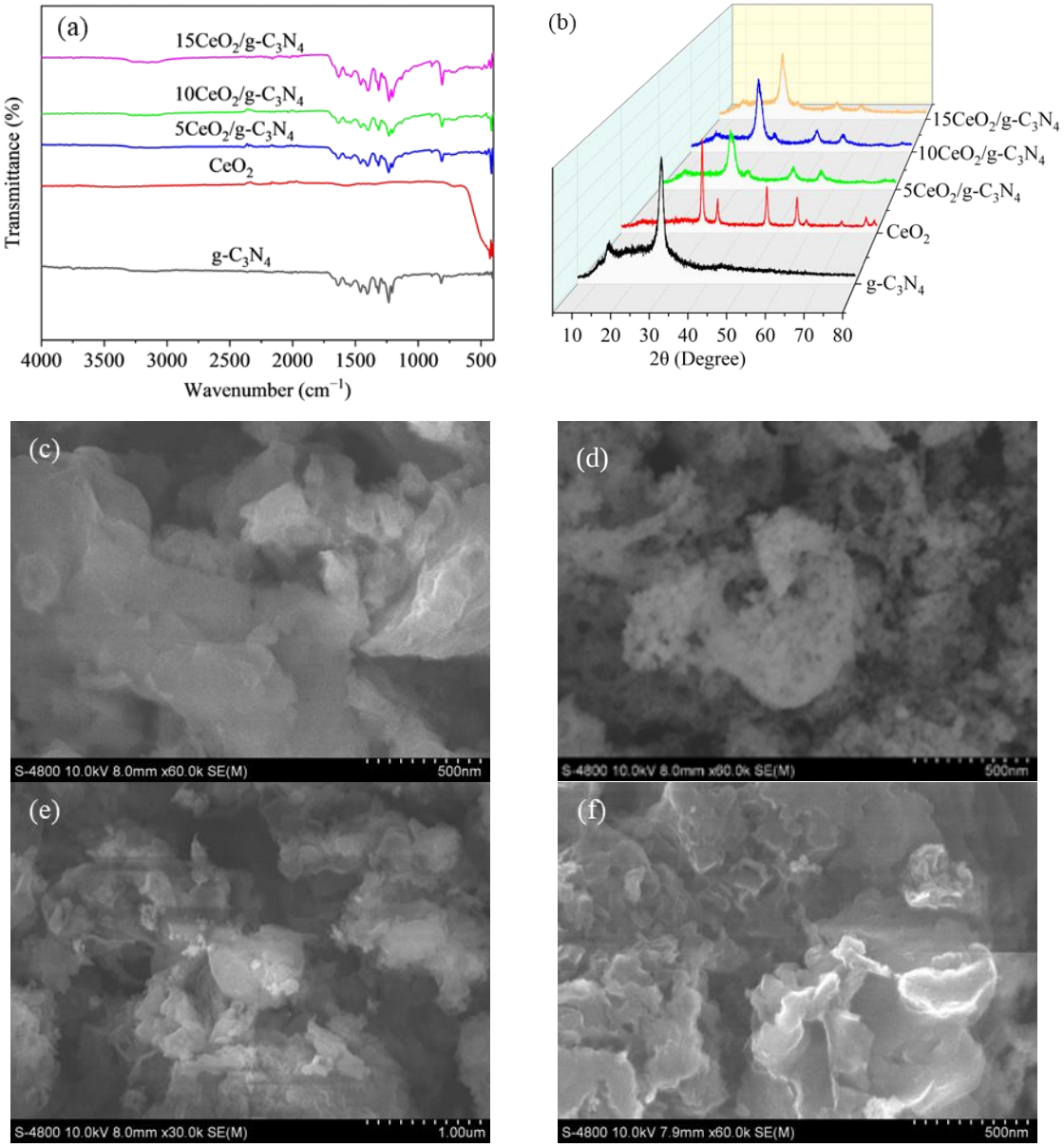


Figure 1. (a) FTIR spectra and (b) XRD patterns of g-C_3N_4, CeO_2, and CeO_2/g-C_3N_4 composites; SEM images of (c) g-C_3N_4, (d) CeO_2, and (e-f) 10CeO_2/g-C_3N_4 composite

The UV–Vis absorption spectra of g-C_3N_4, CeO_2, and CeO_2/g-C_3N_4 composites are shown in Figure 2a. Pure g-C_3N_4 exhibits a distinct absorption edge around 460 nm, corresponding to a bandgap of 2.72 eV, while CeO_2 shows strong absorption below 400 nm with a wider bandgap of 3.22 eV. Upon hybridization, the CeO_2/g-C_3N_4 composites display enhanced absorption intensity and a slight redshift, indicating improved light-harvesting capability due to interfacial interaction between CeO_2 and g-C_3N_4. As presented in the Tauc plots (Figure 2b), the band gaps of 5CeO_2/g-C_3N_4, 10CeO_2/g-C_3N_4, and 15CeO_2/g-C_3N_4 are calculated to be 2.48, 2.36, and 2.62 eV, respectively. The 10CeO_2/g-C_3N_4 sample shows the narrowest bandgap, implying efficient electronic coupling and charge transfer between CeO_2 and g-C_3N_4, which favors visible-light-driven photocatalytic activity.

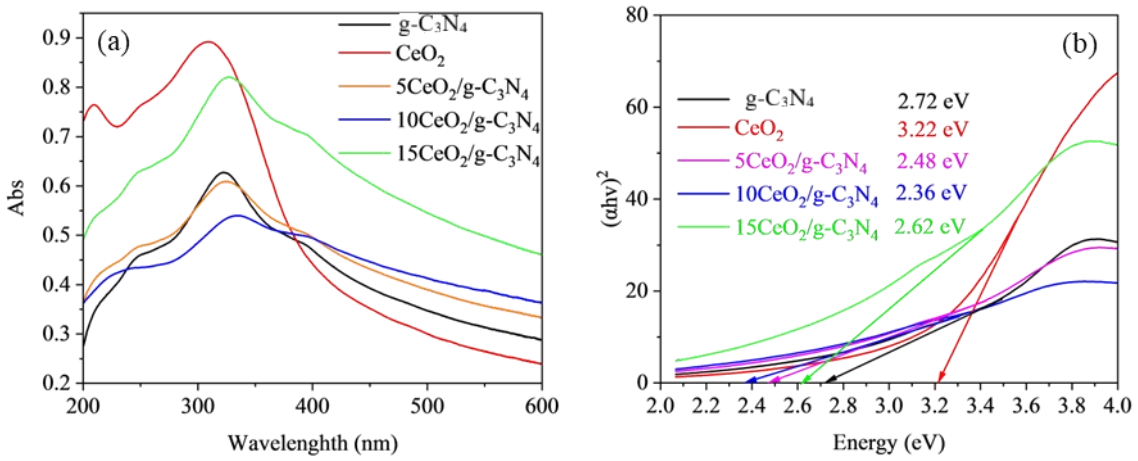


Figure 2. (a) UV-Vis absorption and (b) energy band gap of g-C_3N_4, CeO_2, and CeO_2/g-C_3N_4 composites

3.2. Methylene blue photodegradation efficiency

Figure 3a shows the degradation of MB under visible light. The dark adsorption test was conducted confirm equilibrium before light irradiation. CeO_2 exhibits the lowest activity (39.6%), while g-C_3N_4 achieves 49.4%. The CeO_2/g-C_3N_4 composites display enhanced activity, with 10CeO_2/g-C_3N_4 showing the highest efficiency (92.7%). The improvement is attributed to efficient charge separation and extended light absorption, whereas excessive CeO_2 (15CeO_2/g-C_3N_4) leads to slight performance loss due to particle aggregation. As shown in Figure 3b, the photodegradation follows a pseudo-first-order model. The rate constant (k) of 10CeO_2/g-C_3N_4 (0.075 min^{-1}) is 3.3 times higher than CeO_2 (0.023 min^{-1}) and g-C_3N_4 (0.067 min^{-1}), confirming the synergistic interaction between CeO_2 and g-C_3N_4 that promotes charge transfer and enhances photocatalytic oxidation.

As shown in Figure 3c, the initial dye concentration significantly influences the photocatalytic degradation efficiency of 10CeO_2/g-C_3N_4. The removal efficiency decreased from 92.7 to 69.1, 50.1, and 42.7, corresponding to 10, 20, 30, and 40 ppm, respectively. Although the catalyst maintained considerable activity at higher concentrations, the performance declined due to increased turbidity and reduced light penetration, which limited photon absorption and hindered photocatalytic reactions. To investigate the photocatalytic mechanism, various radical scavengers were employed, as presented in Figure 3d. In the presence of p-BQ, the removal efficiency decreased to 58.5%, indicating that $\bullet O_2^-$ radicals play the most dominant role in the photocatalytic process. The inhibition caused by $K_2Cr_2O_7$ and mannitol suggests additional contributions from photogenerated electrons and •OH radicals, respectively, while the moderate effect of EDTA implies a minor role of h^+ . These results confirm that $\bullet O_2^-$ is the primary reactive species responsible for MB degradation over the 10CeO_2/g-C_3N_4 composite. The band positions of CeO_2 and g-C_3N_4 were calculated using Equations (2), (3), and (4).

$$\chi = \frac{1}{2}(E_{EA} + E_{ion}) \quad (2)$$

$$E_{VB} = \chi - E^e + 0.5E_g \quad (3)$$

$$E_g = E_{VB} - E_{CB} \quad (4)$$

where E_{EA} is the electron affinity, E_{ion} is the ionization energy, E_{VB} is the valence band edge potential, E_{CB} is the conduction band edge potential, χ represents the absolute electronegativity (Mulliken) of the semiconductor atom, E^e is the free electron energy on the hydrogen scale (4.5 eV), and E_g is the band gap energy level [9]. From the calculation, the values of χ, E_{VB}, and E_{CB} of the materials were summarized in Table 1.

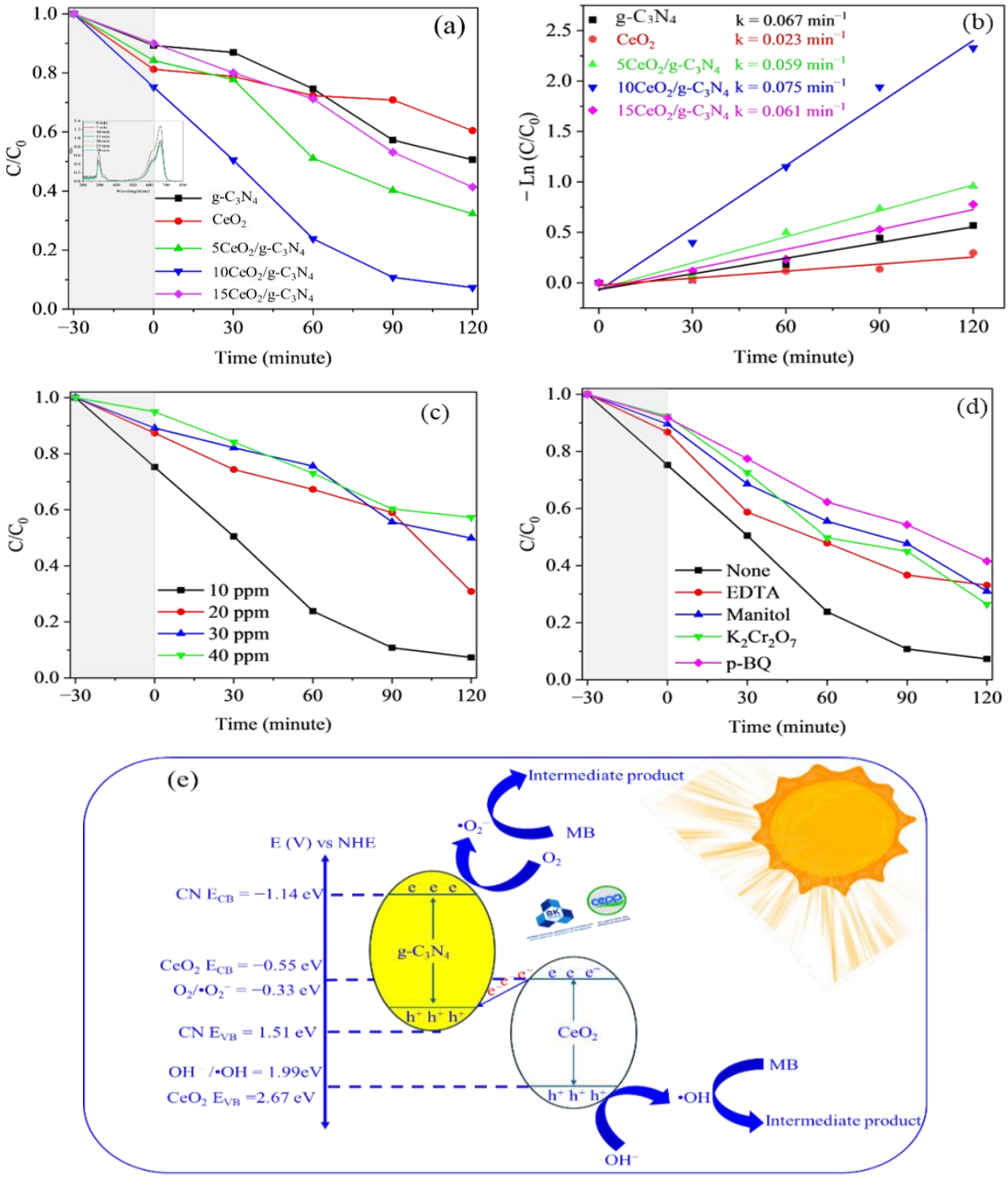


Figure 3. (a) Photodegradation efficiency and (b) Corresponding pseudo-first-order kinetic of all samples; (c) pollution concentration; and (d) radical scavenger for MB photodegradation of $10CeO_2/g\text{-}C_3N_4$ composite; (e) possible photocatalysis mechanism of $10CeO_2/g\text{-}C_3N_4$ composite

Table 1. Absolute electronegativity, energy band gap, calculated conduction band edge position, and valence band edge position of CeO_2 và g-C_3N_4

Materials	χ (eV)	E_{CB} (eV)	E_{VB} (eV)	Eg (eV)
g-C_3N_4	4.72	−1.14	1.58	2.72
CeO_2	5.56	−0.55	2.67	3.22

The χ value of g-C_3N_4 is typically 6.78 eV; however, in this work it was determined as 4.72 eV, since g-C_3N_4 is a complex material that cannot be precisely defined by a single electronegativity or band potential [9]. Based on the experimental results and band structure analysis, the photocatalytic mechanism of the CeO_2/g-C_3N_4 composite is proposed in Figure 3e, following a direct Z-scheme heterojunction. Under visible-light irradiation, both g-C_3N_4 and CeO_2 are photoexcited to generate e^-/h^+ pairs. The photogenerated electrons in the CB of CeO_2 recombine with the holes in the VB of g-C_3N_4, retaining strongly reductive electrons on g-C_3N_4 and oxidative holes on CeO_2. The electrons on g-C_3N_4 reduce O_2 to $\bullet O_2^-$ radicals, while the holes on CeO_2 oxidize H_2O or OH^- to •OH radicals. These reactive species act cooperatively to degrade MB into harmless products, confirming that the CeO_2/g-C_3N_4 heterostructure operates via a direct Z-scheme pathway.

4. CONCLUSIONS

In this study, CeO_2 nanoparticles were successfully synthesized using *Diplazium esculentum* extract as a green reducing and stabilizing agent and integrated with g-C_3N_4 to form CeO_2/g-C_3N_4 heterostructures. Comprehensive characterization by FTIR, XRD, FE-SEM, and UV-Vis spectroscopy confirmed the formation of a robust heterojunction with enhanced visible-light absorption and charge separation. The 10CeO_2/g-C_3N_4 composite exhibited superior photocatalytic performance, achieving 92.7% MB degradation within 120 min under visible light, with $\bullet O_2^-$ and •OH radicals identified as the primary reactive species via a direct Z-scheme mechanism. These results highlight the efficacy of green-synthesized CeO_2/g-C_3N_4 heterostructures for environmental remediation. Future work should explore the scalability of the synthesis method, stability of the composites under prolonged irradiation, and their applicability to other organic pollutants.

Acknowledgements. We acknowledge the support of time and facilities from Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), VNU-HCM for supporting this study.

REFERENCES

1. A. Waheed, N. Baig, N. Ullah, and W. Falath. - Removal of hazardous dyes, toxic metal ions and organic pollutants from wastewater by using porous hyper-cross-linked polymeric materials: A review of recent advances, J. Environ. Manage., vol. 287, p. 112360, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112360.
2. G. A et al., - Boosting the performance of solar light driven CeO_2/$BiVO_4$ anchored g-C_3N_4 nanocomposites: A systematic study toward the development of a photocatalytic and antibacterial activity, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 673, p. 131835, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131835.
3. N. Li et al., - Regulation on the electrical and optical properties of two-dimensional stacked graphene quantum dots/gold quantum dots/tungsten sulfide heterostructures," Phys. B Condens. Matter, vol. 660, p. 414884, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414884.
4. M. Gu, Y. Yang, L. Zhang, B. Zhu, G. Liang, and J. Yu, - Efficient sacrificial-agent-free solar H_2O_2 production over all-inorganic S-scheme composites, Appl. Catal. B Environ., vol. 324, p. 122227, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122227.
5. S. Liu, T. Ye, Y. Liu, H. Cheng, and X. Liu, - Graphitic-carbon nitride nanosheets as a new inorganic filler for improving energy storage density of PVDF-based dielectric composites," J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 31, no. 16, 13063-13069, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03856-z.

6. A. A. Abdelaziz, H. S. H. Mohamed, and G. Khabiri, - Construction of hierarchically porous O-doped g-C_3N_4@SnO_2 QDs heterostructure for unprecedentedly enhanced photocatalytic performance, Appl. Mater. Today, vol. 42, p. 102617, 2025, doi: https://doi.org/10.1016/j.apmt.2025.102617.
7. G. Xia, Y. Zheng, Z. Sun, S. Xia, Z. Ni, and J. Yao, - Fabrication of ZnAl-LDH mixed metal-oxide composites for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol," Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 29, no. 26, 39441-39450, 2022, doi: 10.1007/s11356-022-18989-3.
8. P. Semwal et al., - Diplazium esculentum (Retz.) Sw.: Ethnomedicinal, Phytochemical, and Pharmacological Overview of the Himalayan Ferns, Oxid. Med. Cell. Longev., vol. 2021, no. 1, p. 1917890, Jan. 2021, doi: https://doi.org/10.1155/2021/1917890.
9. T. Dang Khoa et al., - Synthesis of tin selenide nanoparticles using *Polygonum avicular* extract decorated on graphitic carbon nitride for enhancing photodegradation of amoxicillin trihydrate and photoproduction of hydrogen peroxide, Mater. Chem. Phys., vol. 329, p. 130032, 2025, doi: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130032.
10. N. T. Diem Thao et al., - Photo-inspired decoration of gold nanoparticles on green-mediated graphitic carbon nitride supported tin dioxide for boosted photocatalysis, Mater. Sci. Semicond. Process., vol. 198, p. 109808, 2025, doi: https://doi.org/10.1016/j.mssp.2025.109808.
11. D. T. C. Minh et al., - Green synthesis of cerium ferrite nanoparticles using Delonix regia flower extract decorated on graphitic carbon nitride for photocatalytic and toxicity assessment, Surfaces and Interfaces, vol. 73, p. 107529, 2025, doi: https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107529.
12. S. Zhao, J. Jiang, C. Zhang, F. Chen, Y. Song, and Y. Tang, - Construction of a novel double S-scheme heterojunction CeO_2/g-C_3N_4/Bi_2O_4 for significantly boosted degradation of tetracycline: Insight into the dual charge transfer mode," Chem. Eng. J., vol. 479, p. 147333, 2024, doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147333.
13. Z. Zhu et al., - Fabrication of graphene modified CeO_2/g-C_3N_4 heterostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants, Chinese J. Struct. Chem., vol. 42, no. 12, p. 100194, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.cjsc.2023.100194.

DOI: 10.15625/vap.2025.0171

Comparative analysis of mechanical and thermal properties of graphene-reinforced nanocomposites

Bui Hung Thang[2], Phan Ngoc Minh[3], Le Xuan Huy[1], To Anh Duc[1*]

[1]*Vietnam National Space Center, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Ha Noi, Viet Nam*

[2]*Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Ha Noi, Viet Nam*

[3] *Graduate School of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Ha Noi, Viet Nam*

[*]Email: *taduc@vnsc.org.vn*

Abstract. This study examines the mechanical and thermal responses of epoxy nanocomposites reinforced with pristine and carboxyl-functionalized graphene at loadings from 0 to 1.0 wt.%. Standardized tensile tests, Mode I fracture measurements and hot-disk thermal conductivity analysis are used to relate property changes to dispersion- and interface-controlled mechanisms. In this system, tensile modulus and strength reach their highest values at intermediate loadings (~0.5 wt.%), where platelet spacing and interfacial adhesion support more effective stress transfer. Mode I fracture toughness exhibits an optimum at low loading (~0.1 wt.%), consistent with crack deflection, crack bridging and limited plastic-zone enlargement promoted by well-dispersed platelets; at higher contents, incipient agglomeration, micro-voids and debonding reduce the toughness gains. In contrast, thermal conductivity increases monotonically up to 1.0 wt.% as conductive pathways develop and interfacial resistance is mitigated, with the carboxyl-functionalized filler providing consistently higher values than pristine graphene. Taken together, these results suggest a practical loading framework for this epoxy/graphene system: low contents primarily benefiting damage tolerance, intermediate contents enhancing load-bearing performance, and higher contents favoring thermal transport, thereby guiding the combined choice of Graphene chemistry and content for multifunctional composites.

Keywords: Graphene nanocomposites, carboxyl functionalization, tensile properties, fracture toughness, thermal conductivity.

1. INTRODUCTION

Fiber-reinforced polymer (FRP) composites are indispensable in aerospace and automotive applications for their high specific strength, stiffness, and designability [1-3]. Epoxy matrices, however, remain the Achilles' heel: intrinsic brittleness, limited tensile strength and fracture toughness, and poor thermal conductivity constrain performance under impact and thermal loads. Graphene has emerged as a potent nano-reinforcement because of its exceptional intrinsic strength and thermal conductivity [4,5]. Compared with carbon nanotubes, its two-dimensional morphology affords larger interfacial contact, earlier thermal percolation, and more effective crack deflection, key for tensile and Mode I fracture responses. The primary limitation arises from dispersion: van der Waals-driven restacking degrades interfacial bonding. While oxidative routes (GO/rGO) aid dispersibility, they compromise lattice integrity. Carboxyl (–COOH) functionalization offers a gentler alternative, introducing reactive sites while better preserving the sp^2 framework. Against this backdrop, the present study systematically compares pristine and COOH-functionalized graphene in epoxy-based nanocomposites across 0-1.0 wt.%. We interrogate three governing properties: tensile performance, Mode I fracture toughness, and thermal conductivity to isolate the roles of dispersion and interface chemistry. Prior studies on epoxy/graphene nanocomposites show early toughness gains at sub-percolation loadings and stiffness/strength plateaus at intermediate fractions, with thermal

conductivity rising more monotonically due to network densification and reduced Kapitza resistance. Yet, head-to-head comparisons of pristine vs. –COOH functionalized Graphene across identical windows are scarce. We address this gap by mapping loadings (0-1.0 wt.%) against three governing responses: tensile, Mode I fracture, and thermal conduction, under standardized conditions, enabling mechanism-level explanations and processing guidance.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

Graphene precursor: xGnP® M-5 Graphene nanoplatelets (Sigma-Aldrich 900412), lateral size ~5 µm, thickness 6-8 nm, BET surface area 120-150 $m^2 \cdot g^{-1}$; supplied as dry powder and stored desiccated.

Acids and reagents: Concentrated H_2SO_4 (≥95-98%) and HNO_3 (≥70%) for mixed-acid oxidation (volume ratio 3:1, H_2SO_4:HNO_3); HCl 0.2 M for ion removal; deionized (DI) water (≤5 $\mu S \cdot cm^{-1}$) for quench/rinsing.

Filtration and consumables: PTFE membrane filters (pore size 0.2-0.45 µm), polypropylene funnels, PTFE-lined caps.

Epoxy system: D.E.R. 331 epoxy (EEW 182-192 $g \cdot eq^{-1}$) and D.E.H. 24 amine hardener (AHEW 24 $g \cdot eq^{-1}$), mixed at 100:12 (resin:hardener, mass).

Equipment (key specs): Vacuum oven (≤ 60 °C), ice-bath/jacketed reactor, bath sonicator (40 kHz, temperature-controlled), probe sonicator (tip Ø ~3-6 mm), centrifuge capable of 1000-2000 g (report RCF), overhead/mechanical stirrer (300-500 rpm) and vacuum pump (~50 mbar).

2.2. Methods

2.2.1. Sample preparation

Carboxylation of graphene: Pre-dry M-5 at 70 °C, ≥12 h (vacuum); dust-feed into ice-cold H_2SO_4:HNO_3 (3:1, v/v) at 0-5 °C; heat 55-65 °C, 1-2 h; quench into 10–20 vol ice DI; PTFE-filter; redisperse in 0.2 M HCl (≈0.5 $L \cdot g^{-1}$, 30-60 min); rinse to pH ~6-7; vac-dry ≤ 60 °C → Graphene–COOH.

Figure 1. Schematic illustration of carboxylated graphene within the epoxy matrix

Functionalized graphene was first dispersed in 30 mL of acetone by ultrasonic agitation (30-45 min) to obtain a stable suspension and break up primary agglomerates (Figure 2). The suspension was then combined with the preheated resin and mechanically stirred at 300 rpm and 80 °C until constant mass, ensuring complete removal of acetone while simultaneously reducing resin viscosity for efficient wetting and uniform distribution of the nanofiller. After solvent removal, the stoichiometric amount of curing agent was added and the mixture was further stirred to homogeneity, cast into rectangular silicone moulds (68 × 48 mm cavities) and subjected to vacuum for about 1 hour to eliminate entrapped air bubbles formed during mixing. The selected mould dimensions provide sufficient thickness and area for machining all mechanical and thermal test specimens from a single, defect-free plate. The filled moulds were then left to cure under the specified schedule to obtain dense, graphene-reinforced composite specimens.

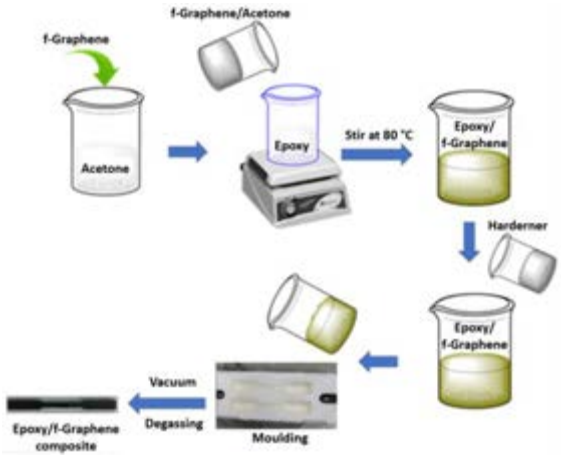


Figure 2. Schematic illustration of the fabrication process for f-graphene/epoxy nanocomposites

2.2.2. Characterization of carboxylated graphene nanoplatelets

Raman spectra (Figure 3a) were acquired with 532 nm excitation (50× objective, laser power < 1 mW, 3-5 accumulations per spot) on lightly pressed pellets and, for confirmation, drop-cast films on Si/SiO_2 to limit orientation artefacts. Pristine graphene shows intense G (~1584 cm^{-1}) and 2D (~2682 cm^{-1}) bands with only a very weak D band, consistent with extended sp^2 domains and low defect density in agreement with previous reports [6-8]. After carboxylation, a clear D band appears near ~1340 cm^{-1} and the I_D/I_G ratio increases, indicating the introduction of defect and edge sites associated with oxidation, while the G and 2D bands remain well defined, demonstrating that the graphitic framework is largely preserved. This evolution, growth of the D band with persistent G/2D features, corresponds to the characteristic signature of mixed-acid carboxylation localized at edges/defects rather than extensive basal-plane amorphization.

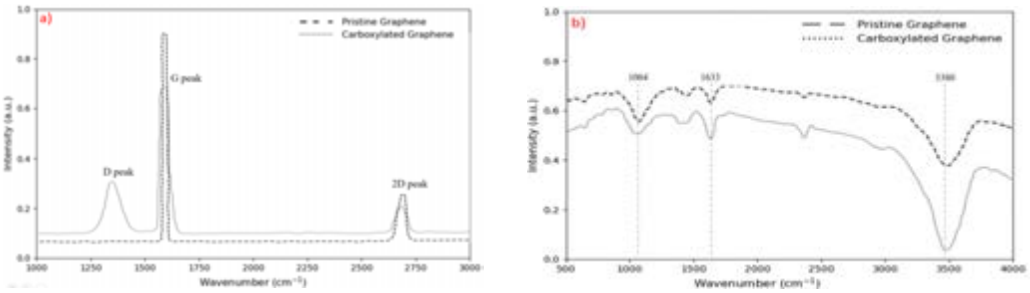


Figure 3. Characterization of pristine and carboxylated graphene: (a) Raman spectra; (b) FTIR spectra.

FTIR spectra (Figure 3b) were recorded in ATR mode (diamond crystal, 4000-500 cm^{-1}, 4 cm^{-1} resolution, 32 scans) after vacuum-drying the powders at ≤ 60 °C and applying a thin uniform layer on the crystal. Pristine graphene exhibits a broad O–H stretching band near ~3340 cm^{-1} (adsorbed moisture), a C=C-related band at ~1633 cm^{-1} and a weak C–O feature around ~1064 cm^{-1}, consistent with predominantly sp^2 carbon containing only minor oxygen functionalities [9]. After carboxylation, a distinct C=O stretching band emerges at ~1708 cm^{-1} together with enhanced O–H absorption, in line with the formation of surface O–C=O (–COOH) groups [10]. The persistence of the ~1633 cm^{-1} C=C band confirms that the conjugated backbone remains intact, supporting an edge-/defect-biased oxidation mechanism rather than wholesale basal-plane disruption [11].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Mechanical and thermal properties were evaluated on specimens cut from cast plates prepared as described above. Tensile modulus and strength were measured in accordance with ASTM D638 using dog-bone specimens machined from the molded sheets and tested on a Shimadzu AGX-50kNVD universal

testing machine under displacement control. Mode I fracture toughness of the bulk nanocomposites was determined on single-edge notched bending (SENB) specimens prepared from the same plates following ASTM D5045, using a Shimadzu AGX-1kNV2D frame; a sharp pre-crack was introduced by fresh razor tapping and K_{IC} was obtained from the critical load and specimen geometry according to the standard procedure. Thermal conductivity was measured by the transient plane source (hot-disk) method on disk specimens (31 mm diameter, 4 mm thickness) sandwiching a 3.2 mm-radius sensor, with an input power of 0.008 W and a measurement time of 40 s. For all tests, three independent specimens were measured for each formulation; the plotted values are their averages, and the error bars represent the scatter between these measurements (standard deviation), indicating the repeatability of the data.

The chosen loading levels span a representative window for evaluating nanofiller behavior in polymer matrices. At 0.1 wt.%, the objective is to determine whether even trace additions can produce measurable stiffening or conductivity gains, revealing the percolation sensitivity of the matrix to nanoscale reinforcement. The intermediate levels (0.3 and 0.5 wt.%) are typically identified as the dispersion/reinforcement balance zone, where platelets remain well-separated and form continuous stress-transfer pathways without inducing interparticle aggregation. At 1.0 wt.%, the matrix approaches its rheological and dispersion limit, beyond which clustering, viscosity rise, and void entrapment can offset any mechanical or thermal benefits.

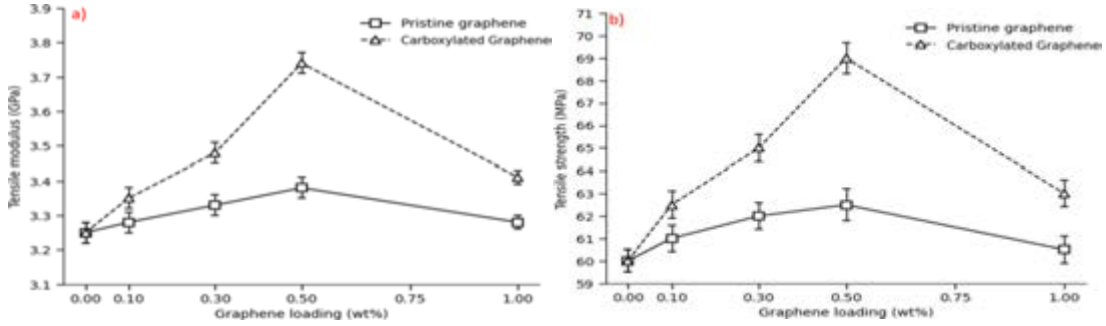


Figure 4. Effect of pristine and COOH-functionalized graphene loading on the nanocomposite: (a) Tensile modulus; (b) Tensile strength.

In Figure 4a, the neat matrix is ≈3.24 GPa. With pristine graphene, the changes are small and gradual: 0.1 wt.% gives 3.28 GPa (Δ +0.04 GPa, ≈+1.2%), 0.3 wt.% 3.32 GPa (Δ +0.08 GPa, ≈+2.5%), and 0.5 wt.% 3.38 GPa (Δ +0.14 GPa, ≈+4.3%). At 1.0 wt.% the modulus is 3.30 GPa (Δ +0.06 GPa, ≈+1.9%), suggesting that beyond 0.5 wt.% the benefit is limited and may be offset by aggregation. For COOH-functionalized graphene, the modulus increase is more pronounced across the same range: 0.1 wt.% yields 3.36 GPa (Δ +0.12 GPa, ≈+3.7%), 0.3 wt.% 3.48 GPa (Δ +0.24 GPa, ≈+7.4%), and 0.5 wt.% 3.75 GPa (Δ +0.51 GPa, ≈+15.7%). At 1.0 wt.% the modulus remains at 3.42 GPa (Δ +0.18 GPa, ≈+5.6%), indicating that functionalization helps maintain dispersion and load transfer even at higher loadings, although the maximum gain is still observed at 0.5 wt.%.

In Figure 4b, the baseline is ≈ 60.0 MPa. The pristine system exhibits modest strengthening: 61.0 MPa at 0.1 wt.% (Δ +1.0 MPa, ≈+1.7%), 61.9 MPa at 0.3 wt.% (Δ +1.9 MPa, ≈+3.2%), and 62.6 MPa at 0.5 wt.% (Δ +2.6 MPa, ≈+4.3%), followed by a slight decrease to 60.8 MPa at 1.0 wt.% (Δ +0.8 MPa, ≈+1.3%), consistent with only limited reinforcement and the onset of defect-like behaviour at higher contents. The COOH-functionalized series shows a clearer, but still experimentally reasonable, improvement: 62.3 MPa at 0.1 wt.% (Δ +2.3 MPa, ≈+3.8%), 64.8 MPa at 0.3 wt.% (Δ +4.8 MPa, ≈+8.0%), and 69.2 MPa at 0.5 wt.% (Δ +9.2 MPa, ≈+15.3%), with strength remaining above the matrix at 63.3 MPa for 1.0 wt.% (Δ +3.3 MPa, ≈+5.5%).

A direct comparison at equal loadings shows that the functionalized filler consistently outperforms the pristine analogue. For the modulus, COOH-functionalized graphene exceeds pristine by about 0.08 GPa (≈+2.4%) at 0.1 wt.%, 0.16 GPa (≈+4.8%) at 0.3 wt.%, 0.37 GPa (≈+10.9%) at 0.5 wt.%, and 0.12 GPa (≈+3.6%) at 1.0 wt.%. For tensile strength, the corresponding differences are 1.3 MPa (≈+2.1%), 2.9 MPa (≈+4.7%), 6.6 MPa (≈+10.5%), and 2.5 MPa (≈+4.1%) at 0.1, 0.3, 0.5, and 1.0 wt.%, respectively. The

largest and most robust separations occur at 0.5 wt.%, while the COOH-functionalized system maintains a consistent advantage across the full range. Taken together, these results support a practical loading window of about 0.3-0.5 wt.%, within which COOH-functionalized graphene provides noticeable improvements in stiffness and strength without introducing severe penalties at higher contents.

In Figure 5a (Fracture toughness), the neat polymer baseline is ~0.85 MPa·m$^{1/2}$. With pristine graphene, gains are small and confined to low loading: 0.90 MPa·m$^{1/2}$ at 0.1 wt.% (Δ +0.05, ≈+5.9%), easing to 0.87 at 0.3 wt.% (Δ +0.02, ≈+2.4%) and 0.84 at 1.0 wt.% (Δ –0.01, ≈–1.2%). COOH-functionalized graphene shows a clearer early maximum: 1.02 MPa·m$^{1/2}$ at 0.1 wt.% (Δ +0.17, ≈+20%), followed by 0.98 at 0.3 wt.% (Δ +0.13, ≈+15%) and 0.88 at 1.0 wt.% (Δ +0.03, ≈+3.5%). This low-loading peak is consistent with crack-deflection/bridging by well-separated platelets; as content rises, incipient clustering and micro-voids reduce shielding, more so for pristine graphene. The coexistence of an early K_{IC} maximum with higher tensile optima at 0.3-0.5 wt.% reflects different microstructural needs: fracture resistance prefers sparse, uniformly spaced platelets that tortuously steer the crack, whereas tensile properties benefit from closer, but still non-agglomerated, networks that improve stress transfer.

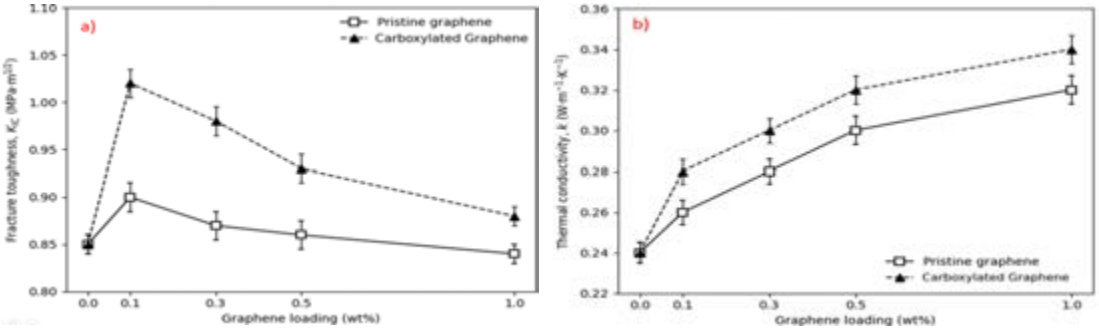


Figure 5. Effect of pristine and COOH-functionalized graphene loading on the nanocomposite: (a) Mode I fracture toughness, K_{IC}; (b) Thermal conductivity, *k*

Figure 5b shows that conductivity increases monotonically with loading. From a baseline of 0.24 W·m^{-1}·K^{-1}, pristine graphene reaches ~0.26 at 0.1 wt.% (≈+8%), ~0.30 at 0.5 wt.% (≈+25%), and ~0.32 at 1.0 wt.% (≈+33%). COOH-functionalized graphene shows consistently higher values, ~0.28 at 0.1 wt.% (≈+17%) and ~0.34 at 1.0 wt.% (≈+42%). Within 0-1 wt.%, no downturn is observed: while aggregation can diminish mechanical benefits at higher loadings, interparticle contacts and reduced interfacial resistance still support heat flow, particularly in the functionalized series.

4. CONCLUSIONS

This study implemented a controlled mixed-acid treatment to obtain carboxyl-functionalized graphene and systematically compared its effects with pristine graphene on the mechanical and thermal behaviour of an epoxy matrix. Within this system, the results indicate distinct composition-dependent regimes. Mode I fracture toughness is maximized at low loading (~0.1 wt.%), where platelets remain relatively well dispersed and sparsely interacting, promoting crack deflection, limited crack bridging, and modest enlargement of the process zone. Tensile modulus and strength attain their highest values at intermediate loading (~0.5 wt.%), where reduced inter-platelet spacing and improved interfaces support more effective stress transfer before aggregation effects emerge. Carboxyl functionalization consistently provides higher tensile, fracture, and thermal responses than the pristine filler at equivalent loadings, primarily through improved wetting and interfacial shear transfer, but does not fundamentally shift the positions of these optima.

Thermal conductivity increases monotonically up to 1.0 wt.% for both filler types, reflecting progressive formation of conductive pathways and reduced interfacial resistance, even where incipient clustering begins to limit mechanical gains. Overall, the observed trends reflect a balance between dispersion quality and network connectivity: in this epoxy/graphene system, low loadings are favourable for enhancing damage tolerance, intermediate loadings for improving stiffness and strength, and higher loadings for

incremental thermal management. These insights provide a practical, system-specific guideline for selecting graphene type and content when targeting multifunctional performance.

Future work will focus on quantitative dispersion analysis (micro-CT, SEM) and interfacial thermal conductance via time-domain thermo-reflectance to consolidate the structure/property processing relationship and extend performance toward multifunctional design.

Acknowledgements. This study was financially supported by Vietnam Academy of Science and Technology (VAST) under the project code NCPTVL.02/25-27.

REFERENCES

1. Xu X., Guo Y., Shen Z., Liu B., Yan F., and Zhong N. - Aramid fiber-reinforced plastics (AFRPs) in aerospace: A review of recent advancements and future perspectives, Polymers 17 (16) (2025) 2254. https://doi.org/10.3390/polym17162254
2. Hamzat A.K., Murad M.S., Adediran I.A., Asmatulu E., and Asmatulu R. - Fiber-reinforced composites for aerospace, energy, and marine applications: an insight into failure mechanisms under chemical, thermal, oxidative, and mechanical load conditions, Adv. Compos. Hybrid Mater. 8 (1) (2025) 152. https://doi.org/10.1007/s42114-024-01192-y
3. Wagmare R., Harshe R., Pednekar J., and Patro T.U. - Additive manufacturing of continuous fiber-reinforced polymer composites: current trend and future directions, Prog. Addit. Manuf. 10 (4) (2025) 1973-2000. https://doi.org/10.1007/s40964-024-00777-9
4. Kanti P.K., HG P.K., Wanatasanappan V.V., Kumar A., and Regasa M.B. - Graphene's frontier in aerospace: current applications, challenges, and future directions for space engineering, Nanoscale Adv. 7 (12) (2025) 3603-3618. https://doi.org/10.1039/D4NA00934G
5. Ashwath P., Venkatraman M., Patel A., Xavior M.A., and Batako A. - Innovation in sustainable composite research: investigating graphene-reinforced MMCs for liquid hydrogen storage tanks in aerospace and space exploration, J. Mater. Res. Technol. 33 (2024) 4313-4331. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.10.070
6. Ferrari A.C., and Basko D.M. - Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, Nat. Nanotechnol. 8 (4) (2013) 235-246. https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46
7. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., and Geim A.K. - Raman spectrum of graphene and graphene layers, Phys. Rev. Lett. 97 (18) (2006) 187401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401
8. Cançado L.G., Jorio A., Ferreira E.H.M., Stavale F., Achete C.A., Capaz R.B., Moutinho M.V.O., Lombardo A., Kulmala T.S., and Ferrari A.C. - Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, Nano Lett. 11 (8) (2011) 3190-3196. https://doi.org/10.1021/nl201432g
9. Bokobza L. - Some Applications of Vibrational Spectroscopy for the Analysis of Polymers and Polymer Composites, Polymers 11 (7) (2019) 1159. https://doi.org/10.3390/polym11071159
10. Khalili D. - Graphene oxide: a promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide/KSCN in water, New J. Chem. 40 (3) (2016) 2547–2553. https://doi.org/10.1039/C5NJ02314A
11. Brusko V., Khannanov A., Rakhmatullin A., and Dimiev A.M. - Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide, Carbon 229 (2024) 119507. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119507

DOI: 10.15625/vap.2025.0172

Green synthesis of amorphous cobalt selenide using *Hedyotis diffusa* Willd. leaf extract integrated with graphitic carbon nitride for photocatalytic hydrogen peroxide production

Phan Quang Huy Hoang[1,2,3,4,6], Nguyen Thuy Diem Thao[1,2,5,6], Tran Nguyen Cam Nhung[1,2,5,6], Dang Thanh Cong Minh[1,2,5,6], Tran Dang Khoa[1,2,5,6], Nguyen Ngoc Nghia[7], Mai Thanh Phong[1,2,3], Doan Thi Yen Oanh[8], Duong Tan Quang[9], Nguyen Huu Hieu[1,2,5,6*]

[1]*VNU-HCM, Key Laboratory of Chemical Engineering and Petroleum Processing (Key CEPP Lab)*
[2]*Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), 268 Ly Thuong Kiet Street, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City, Viet Nam*

[3]*Faculty of Environment and Natural Resources, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), 268 Ly Thuong Kiet street, Dien Hong ward, Ho Chi Minh City, Viet Nam*

[4]*Faculty of Biology and Environment, Ho Chi Minh City University of Industry and Trade, Tay Thanh ward, Ho Chi Minh City, Viet Nam*

[5]*Faculty of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), 268 Ly Thuong Kiet Street, Dien Hong ward, Ho Chi Minh City, Viet Nam*

[6]*Vietnam National University Ho Chi Minh City (VNU-HCM),*

Linh Xuan ward, Ho Chi Minh City, Viet Nam

[7]*Faculty of Applied Sciences, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Viet Nam*

[8]*Publishing House for Science Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, Ha Noi City, Viet Nam*

[9]*Department of Chemistry, Hue University of Education, Hue University, Hue, Viet Nam*

* Email: *nhhieubk@hcmut.edu.vn*

Abstract. Amorphous cobalt selenide (CoSe) was synthesized using *Hedyotis diffusa* Willd. leaf extract via a sol–gel method and integrated with graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) through ultrasonication to form CoSe/g-C_3N_4 composites for photocatalytic hydrogen peroxide (H_2O_2) production. The composite was characterized using XRD, FTIR, UV-Vis, and SEM-EDS, revealing a reduced band gap of 2.75 eV compared to 2.89 eV for g-C_3N_4 and 3.01 eV for CoSe. The 10CoSe/g-C_3N_4 composite achieved an H_2O_2 concentration of 268.6 µM under visible light irradiation, 1.44 and 10.55 times higher than pristine g-C_3N_4 and CoSe, respectively. Scavenger experiments confirmed electrons and superoxide radicals as key species in H_2O_2 generation. The composite maintained consistent photocatalytic activity over four cycles, demonstrating its potential for sustainable H_2O_2 production.

Keywords: Phyto-synthesis, *Hedyotis diffusa* Willd., g-C_3N_4, CoSe NPs, photocatalysis.

1. INTRODUCTION

The depletion of fossil fuels and environmental concerns have increased demand for sustainable energy technologies. Among hydrogen-based carriers, hydrogen peroxide (H_2O_2) is especially attractive as both an energy carrier and a green oxidant for wastewater treatment, disinfection, and chemical synthesis [1], [2]. Current H_2O_2 production relies on the anthraquinone process, which is energy-intensive and environmentally unfriendly, underscoring the need for green alternatives. Photocatalytic H_2O_2 generation using semiconductors offers a

sustainable route by directly harvesting solar energy. Effective photocatalysts require suitable band structures, visible-light absorption, efficient charge separation, and stability. Conventional semiconductors like TiO_2 and ZnO are limited by UV-only activity, whereas graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) is a promising metal-free semiconductor with a 2.7 eV band gap, easy synthesis, and selective two-electron pathways for H_2O_2 production [3]. However, pristine g-C_3N_4 suffers from charge recombination, poor visible-light response, and few active sites.

Transition metal chalcogenides (TMCs) such as CdS, Bi_2S_3, and SnSe possess strong light absorption, high conductivity, and catalytic activity [4], [5]. Cobalt selenide (CoSe), though less studied, provides abundant defects and active sites in its amorphous form, which can enhance charge separation and surface reactions [6]. Coupling CoSe with g-C_3N_4 can therefore improve light harvesting and suppress recombination. Yet, conventional CoSe synthesis often involves harsh or costly methods. Green synthesis using plant extracts offers a sustainable alternative. *Hedyotis diffusa* Willd., rich in polyphenols and flavonoids, is a promising reducing agent [7], though its use for CoSe@g-C_3N_4 synthesis has not been reported.

In this work, amorphous CoSe was synthesized via *Hedyotis diffusa* Willd. extract and integrated with g-C_3N_4 to form CoSe@g-C_3N_4 composites. The method is simple, cost-effective, and eco-friendly. Structural, optical, and electrochemical properties were characterized by XRD, SEM-EDS, FTIR, UV–Vis, and impedance analyses. Photocatalytic tests demonstrated superior visible-light-driven H_2O_2 production compared with pristine g-C_3N_4 and CoSe, attributed to enhanced light absorption, charge separation, and active sites. Mechanistic insights and recyclability confirmed the potential of CoSe@g-C_3N_4 for practical photocatalytic applications.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials and chemicals

Hedyotis diffusa Willd. (commonly known in Vietnam as "cỏ lưỡi rắn" or "bạch hoa xà") was obtained from a local herbal store. All other chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and Xilong. Double-distilled water (DW) was used in all experiments.

Fresh Hedyotis diffusa Willd. leaves were collected, rinsed thoroughly with distilled water to remove surface impurities, air-dried, and then ground into a fine powder. A specific amount of the powder was dispersed in 100 mL of an ethanol–water mixture (1:1, v/v) and ultrasonicated for 1 hour. The resulting suspension was vacuum-filtered to remove insoluble residues, and the clear filtrate was stored at 4 °C for subsequent use.

2.2. Synthesis of CoSe/g-C_3N_4

Graphitic carbon nitride was synthesized by thermal polymerization according to a previously reported method [8]. A mixture of melamine, urea, and ammonium chloride with a mass ratio of 3:3:1 was calcined at 550 °C for 2 hours. After naturally cooling to room temperature, the obtained solid was finely ground to yield a light-yellow g-C_3N_4 powder.

CoSe was synthesized by a sol–gel method using *Hedyotis diffusa* Willd. leaves extract obtained via ultrasound-assisted extraction, as previously reported [8], [9]. Briefly, 30 mL of an aqueous solution of $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ and Na_2SeO_3 was prepared, stirred, and heated at 70°C. Subsequently, 20 mL of the plant extract was added dropwise under continuous stirring and maintained at 70°C for 2 h. The product was collected by centrifugation, wash, dried, and then calcined at 350°C for 2 h in a foil-wrapped crucible, yielding CoSe after natural cooling.

The CoSe/g-C_3N_4 composites were prepared by mixing 100 mg of g-C_3N_4 with 5 mg of CoSe using a ball mill. The mixture was then subjected to ultrasonic treatment for 1 h to obtain the composite labeled 5CoSe/g-C_3N_4. The same procedure was repeated with CoSe masses of 10 and 15 mg, yielding the composites 10CoSe/g-C_3N_4 and 15CoSe/g-C_3N_4, respectively.

2.3. Characterization of materials

FTIR spectra were recorded using the KBr pellet method (Alpha-E, Bruker, Germany) in the range of 600–4000 cm^{-1} to identify surface functional groups. XRD patterns were obtained with CuKα radiation (λ = 0.15406 nm) over 2θ = 5–80° (D2 Phaser, Bruker, Germany) to analyze crystalline structures. UV–Vis absorption was measured from 200–800 nm with an Evolution™ 220 spectrophotometer (Thermo Scientific, USA). Sample morphology was examined by SEM/FE-SEM, and elemental composition by EDS (JSM-IT200, JEOL, Japan). Photocatalytic degradation was performed under a 50 W LED lamp (365–420 nm).

2.4. Photoproduction of hydrogen peroxide

The photocatalytic H_2O_2 generation under 50 W LED light was evaluated by suspending the catalysts in water. H_2O_2 concentration was determined by the iodometric method. At 15 min intervals, 3 mL aliquots (1 mL reaction solution, 1 mL KHP, and 1 mL KI) were collected and analyzed by UV–Vis spectroscopy. To elucidate the reaction pathway, scavenger tests were carried out using ascorbic acid (AA), isopropanol (IPA), EDTA, and mannitol.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characteristics of materials

Figure 1a shows the XRD patterns of the samples. CoSe@g-C_3N_4 composites display peaks at ~13 and 27.8°, indexed to the (100) and (002) planes of g-C_3N_4, while pure CoSe shows no distinct peaks, confirming its amorphous nature [6], [10]. Increasing CoSe loading reduces peak intensity and shifts positions to higher angles, indicating decreased interlayer spacing and successful composite formation. FTIR spectra (Figure 1b) further confirm the structural features. Pristine g-C_3N_4 exhibits vibrations at 810 cm^{-1} corresponding to tri-s-triazine units, in the range of 1200–1600 cm^{-1} assigned to C–N/C=N stretching, and between 3000–3500 cm^{-1} attributed to O–H/N–H groups. Pure CoSe shows weak absorption with a characteristic Co–Se band at 600–900 cm^{-1}. The 10CoSe/g-C_3N_4 composite retains the typical g-C_3N_4 vibrations with reduced intensity and slight shifts, suggesting Co–N/Se–N interactions while preserving the framework [11], [12].

Optical properties (Figure 1c) show g-C_3N_4 absorbs strongly in the UV region with an edge near 450 nm and a bandgap of 2.89 eV, limiting visible-light activity. CoSe has a ~3.01 eV bandgap, whereas 10CoSe/g-C_3N_4 exhibits a red-shifted edge with a narrower bandgap of 2.75 eV. The enhanced visible-light absorption and interfacial charge transfer between CoSe and g-C_3N_4 improve charge separation, thereby boosting photocatalytic performance. Moreover, numerous studies have reported that the band gap energy of heterojunction photocatalysts is lower than that of pristine g-C_3N_4, such as TiO_2–g-C_3N_4 [13], ZnO–g-C_3N_4 [14], Cu-doped g-C_3N_4 [15], and Zn-MOF–g-C_3N_4 [16], indicating that this finding is consistent with previous research. In addition to the generation of photogenerated electrons, the ability to transport these electrons plays a crucial role in determining photocatalytic activity. Figure 1d shows the EIS results of the materials. CoSe exhibits the smallest semicircle, indicating excellent charge transfer properties and efficient electron mobility [17]. In contrast, g-C_3N_4 shows a larger semicircle, reflecting higher charge transfer resistance and slower electron transport.

Table 1. Mass compositions of the elements in a sample of CoSe and 10CoSe/g-C_3N_4

Element	Mass compositions (%)	
	CoSe	**10CoSe/g-C_3N_4**
C	4.06±0.05	32.22±0.11
N	0.32±0.03	52.26±0.27
O	16.42±0.10	3.75±0.11
Co	35.64±1.01	6.47±0.66
Se	43.56±0.31	5.30±0.15

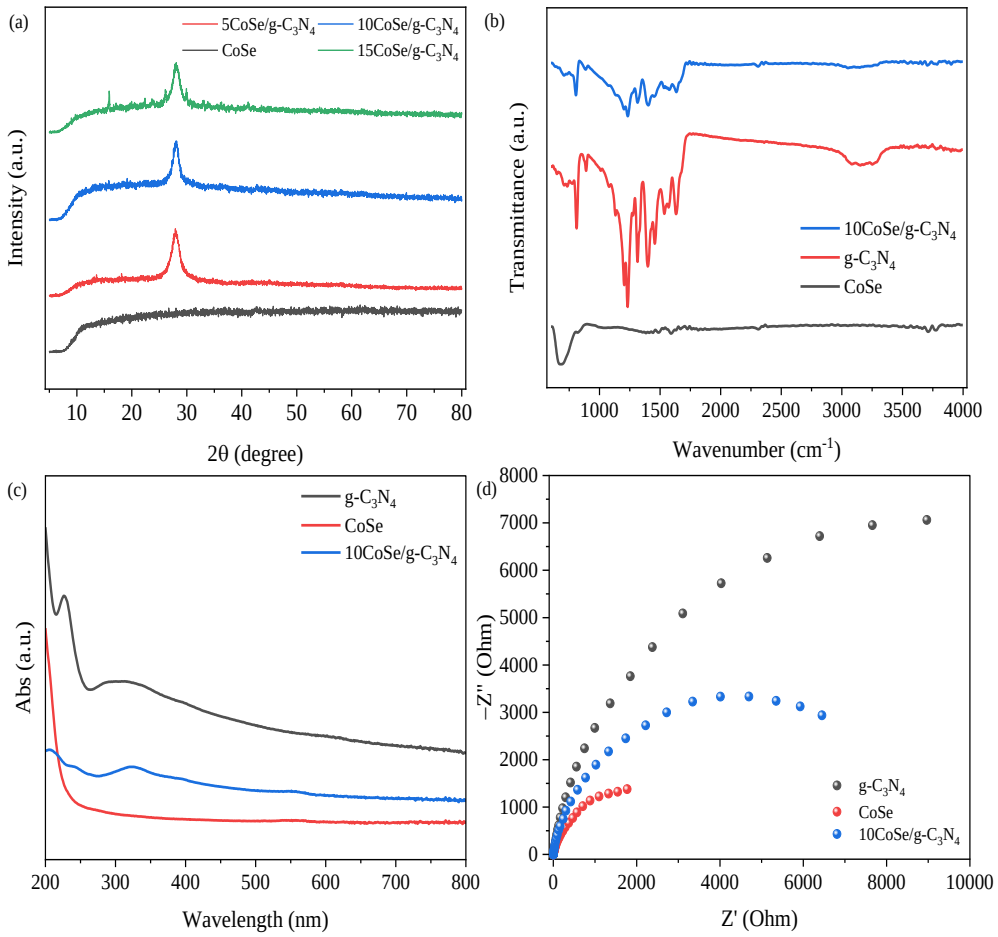


Figure 1. (a) XRD patterns, (b) FTIR spectra, (c) UV-Vis spectra, and (d) EIS spectra of material

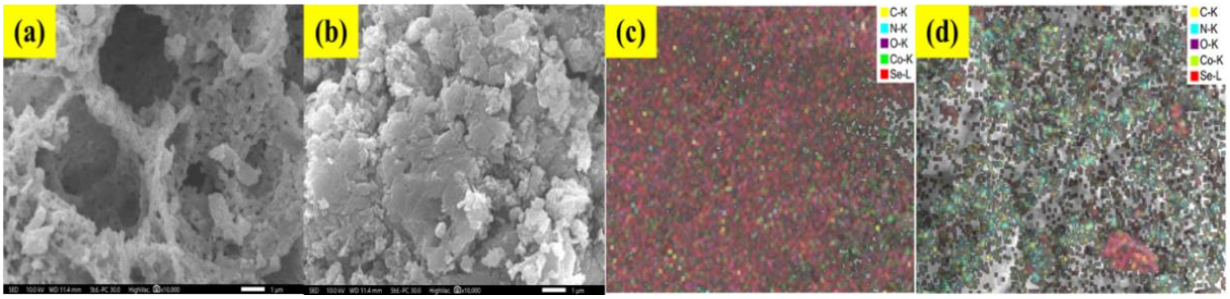


Figure 2. SEM images of (a) CoSe and (b) 10CoSe/g-C_3N_4, and elemental mapping of (c) CoSe and (d) 10CoSe/g-C_3N_4

The 10CoSe/g-C_3N_4 composite displays an intermediate arc between CoSe and g-C_3N_4, suggesting low charge transfer resistance and rapid electron transport. These results are consistent with the enhanced capability of the composite to separate and efficiently transport photogenerated charge carriers, which contributes to its superior photocatalytic performance.

SEM images (Figure 2a) reveal CoSe as irregular porous particles with honeycomb-like morphology, while plant extract assists uniform growth and prevents agglomeration. In 10CoSe/g-C_3N_4, CoSe nanoparticles are evenly dispersed on g-C_3N_4. Figure 2D shows the elemental mapping, which confirms the distributions of Co, Se, C, N, and O. Co appears as localized spots, Se is homogeneously dispersed, and C/N dominate the matrix, forming catalytic hotspots favorable for photocatalysis. Table 1 presents the mass compositions of CoSe and 10CoSe/g-C_3N_4.

3.2. Photoproduction of H_2O_2, mechanism, and reusability of the catalyst

Figure 3a shows the time-dependent H_2O_2 generation by CoSe, g-C_3N_4, and their composites. CoSe exhibits negligible activity, while g-C_3N_4 produces 111.8 µM H_2O_2, indicating moderate photocatalytic efficiency. Among the composites, 10CoSe/g-C_3N_4 performs the highest H_2O_2 concentration, whereas 5CoSe/g-C_3N_4 and 15CoSe/g-C_3N_4 show lower activities, likely due to insufficient loading or aggregation at higher contents.

Figure 3b illustrates the effect of catalyst loading on 10CoSe/g-C_3N_4. The optimum performance is obtained with 10 mg of catalyst (268.6 µM), while 5 mg limits active sites (160.9 µM) and 15 mg reduces activity (237.9 µM) due to turbidity and aggregation with ethanol as sacrificial agent. Figure 3c presents the influence of sacrificial agents. Ethylene glycol yields the highest H_2O_2 (229 µM), ethanol shows moderate activity (160.9 µM), and isopropanol exhibits poor efficiency (27.3 µM), highlighting the role of sacrificial agent selection.

Radical scavenging experiments (Figure 3d) reveal that $\cdot O_2^-$ is the dominant species, as ascorbic acid strongly suppresses H_2O_2 production. Mannitol causes a moderate decrease, confirming ·OH involvement. EDTA enhances H_2O_2 generation by trapping holes and prolonging electron lifetime, while $K_2Cr_2O_7$ suppresses H_2O_2 formation, indicating the key role of electron transfer in O_2 reduction. Overall, electrons drive the formation of $\cdot O_2^-$, the primary intermediate responsible for H_2O_2 photogeneration.

The proposed mechanism was further analyzed by estimating the band edge potentials of CoSe and g-C_3N_4 using the Mulliken electronegativity method as show in Equations (1) and (2) [18].

$$E_{CB} = \chi - E_c - 0.5E_g \quad (1)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (2)$$

where χ is the absolute electronegativity of the semiconductor; I is the ionization energy; A is the electron affinity; E_{CB} and E_{VB} are the edge potentials of conduction and valence band, respectively; E_c is the energy of free electrons on the hydrogen scale (4.5eV); and E_g is the measured band gap.

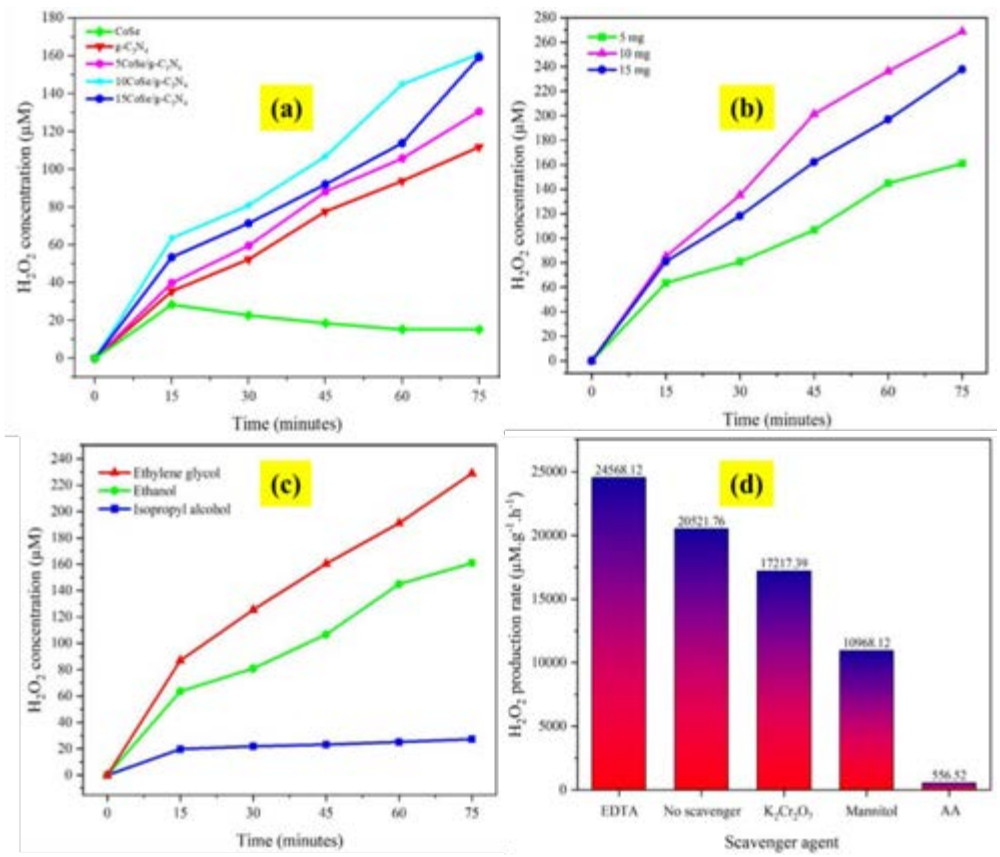


Figure 3. Effects on photocatalytic H_2O_2 generation: (a) CoSe loading, (b) catalyst dosage,

(c) sacrificial agents, and (d) radical scavengers.

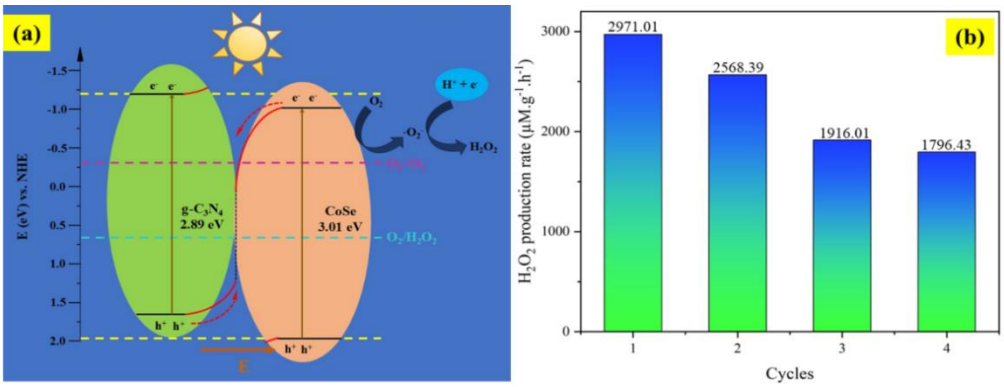


Figure 4. (a) Proposed photocatalytic mechanism of the S-scheme CoSe/g-C_3N_4 heterojunction and (b) recyclability of the composite catalyst for H_2O_2 production.

The average electronegativity (χ) of CoSe was calculated as 4.98 eV, while that of g-C_3N_4 is 4.73 eV. The conduction band (E_{CB}) of g-C_3N_4 (−1.22 eV) is more negative than that of CoSe (−1.03 eV) and the $O_2/\cdot O_2^-$ redox potential (E^0 = −0.33 eV vs. NHE), enabling electron transfer for O_2 reduction to $\cdot O_2^-$. Meanwhile, the valence band (E_{VB}) of CoSe is more positive than that of g-C_3N_4, providing holes with stronger oxidation ability to react with sacrificial agents such as EDTA. This suppresses charge recombination, extends electron lifetime in g-C_3N_4, and enhances $\cdot O_2^-$ generation and overall H_2O_2 production through the formation of an S-scheme heterojunction.

Based on radical scavenging results and band alignment, an S-scheme mechanism is proposed (Figure 4a). Under light irradiation, electrons in CoSe's conduction band recombine with holes in g-C_3N_4 valence band, while the remaining electrons in g-C_3N_4 reduce O_2 to $\cdot O_2^-$. Holes in CoSe interact with EDTA, further suppressing recombination and enabling efficient H_2O_2 generation of up to 24.5 $mM \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$. This mechanism accounts for the improved photocatalytic performance by preserving strong redox potentials of the charge carriers.

The reusability of 10CoSe/g-C_3N_4 was evaluated over four cycles (Figure 4b). H_2O_2 production decreased from 2971.01 to 1796.43 $\mu M \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, corresponding to 60.5% retention after the fourth cycle. The decline may result from catalyst loss, surface fouling, or deactivation, yet the composite maintains more than half of its initial activity, highlighting its promising stability for practical applications.

4. CONCLUSIONS

This study demonstrates the green synthesis of CoSe/g-C_3N_4 composites using *Hedyotis diffusa* Willd. leaf extract, achieving a reduced band gap (2.75 eV), enhanced visible-light absorption, and efficient charge separation. The optimized 10CoSe/g-C_3N_4 composite exhibited superior photocatalytic H_2O_2 production (268.6 μM under visible light), driven by an S-scheme heterojunction and superoxide radicals. Despite a decline to 60.5% activity after four cycles, the composite shows promising stability. These findings highlight the potential of green-synthesized CoSe/g-C_3N_4 for sustainable H_2O_2 production, with applications in energy storage, environmental remediation, and chemical synthesis. Future work should focus on improving long-term stability and scaling up the synthesis process.

Acknowledgements: We acknowledge Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), VNU-HCM for supporting this study.

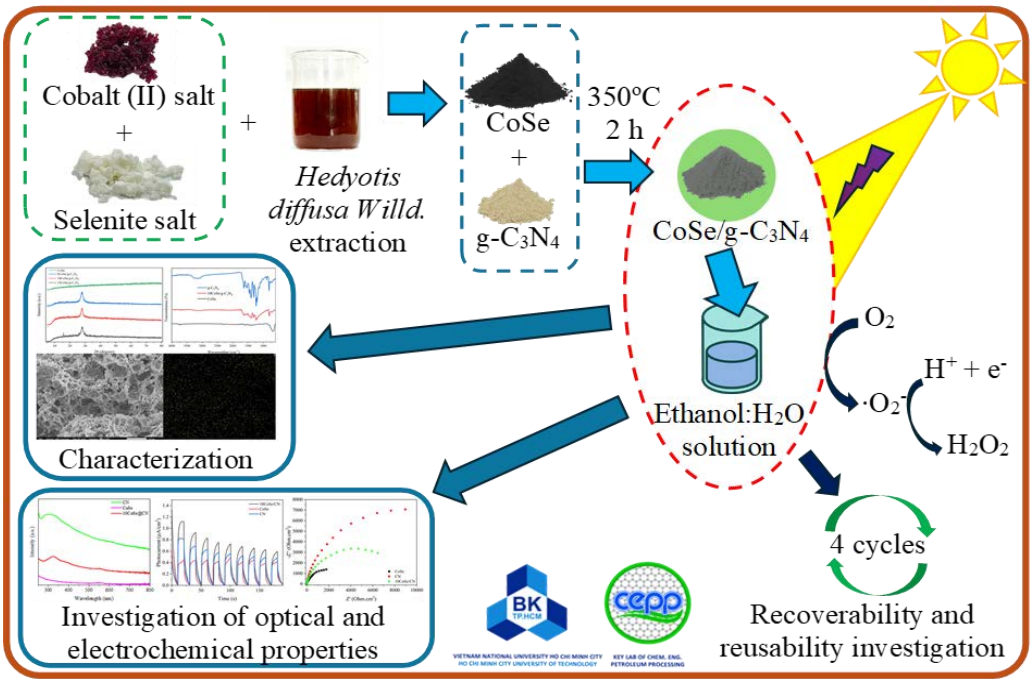
REFERENCES

1. S. Huang et al., - Photocatalytic production of H_2O_2 and its in-situ environmental applications, Research on Chemical Intermediates, vol. 50, no. 7, 2917-2969, 2024.
2. A. Hayat et al., - The photocatalytic H_2O_2 production: Design strategies, Photocatalyst advancements,

environmental applications and future prospects, Coordination Chemistry Reviews, vol. 522, p. 216218, 2025, doi: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216218.

3. T. T. Buu et al., - Construction of Z-scheme heterojunction TiO_2-ZnO@ Oxygen-doped gC3N4 composite for enhancing H_2O_2 photoproduction and removal of pharmaceutical pollutants under visible light," Surfaces and Interfaces, vol. 43, p. 103516, 2023.
4. N. Pourshirband, A. Nezamzadeh-Ejhieh, and S. N. Mirsattari, - The CdS/g-C_3N_4 nano-photocatalyst: brief characterization and kinetic study of photodegradation and mineralization of methyl orange, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 248, p. 119110, 2021.
5. R. Rajendran et al., - Design and fabrication of g-C_3N_4/Bi_2S_3 heterojunction photocatalysts for efficient organic pollutant degradation and antibacterial activity, Journal of Alloys and Compounds, vol. 976, p. 173116, 2024.
6. H. Li, W. He, W. Zheng, Z. Yang, Y. Hu, and W. Qu, - Under-coordinated selenide enriched amorphous cobalt selenide prepared under ambient conditions for highly efficient immobilization of gaseous elemental mercury, Chemical Engineering Journal, vol. 467, p. 143301, 2023.
7. R. Chen, J. He, X. Tong, L. Tang, and M. Liu, - The Hedyotis diffusa Willd.(Rubiaceae): a review on phytochemistry, pharmacology, quality control and pharmacokinetics, Molecules, vol. 21, no. 6, p. 710, 2016.
8. D. T. C. Minh et al., - Phyto-synthesis of tin oxide nanoparticles using Diospyros mollis leaves extract doped graphitic carbon nitride for photocatalytic methylene blue degradation and hydrogen peroxide production, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 687, p. 133454, 2024.
9. N. H. Hieu et al., - Phyto-Assisted Preparation of Fe_2O_3 Nanofins Using Elaeocarpus hygrophilus Leaves Extract/Cyano Group Modified Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Enhancing Photocatalytic Efficiency, Topics in Catalysis, vol. 67, no. 17, 1211-1225, 2024.
10. T. Nakagawa, S. Fujiwara, S. Shimoda, K. Suzuki, A. Fukuoka, and T. Takada, - Photocatalytic formaldehyde decomposition efficiency of g-C_3N_4 prepared from melamine/urea mixtures: Influence of starting material composition, Chemical Physics Letters, vol. 850, p. 141457, 2024.
11. M.-T. Nguyen-Dinh, T. S. Bui, P. Bansal, M. Jourshabani, and B.-K. Lee, "Photocatalytic and photo-electrochemical behavior of novel SnO_2-modified-g-C_3N_4 for complete elimination of tetracycline under visible-light irradiation: slurry and fixed-bed approach, Separation and Purification Technology, vol. 267, p. 118607, 2021.
12. J. Wang et al., - Surface plasmon assisted photocatalytic hydrogen generation with Ag decorated g-C_3N_4 coupled SnO_2 nanophotocatalyst under visible-light driven photocatalysis," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 48, no. 57, 21674-21685, 2023.
13. C.-Q. Ruan, W. Zhang, M. Zhao, L. Hua, N. Li, and K. Zeng, - Preparation and characterization of g-C_3N_4-TiO_2 based photocatalyst and its effect on the delaying for the ripening of green banana under LED irradiation, Postharvest Biology and Technology, vol. 230, p. 113774, 2025.
14. M. D. F. Valiyathur et al., - Photocatalytic and toxicity assessment of alginate reinforced ZnO-g-C_3N_4 photocatalyst for the degradation of methylene blue–A sustainable strategy, International Journal of Biological Macromolecules, vol. 298, p. 139935, 2025.
15. S. Shan, M. Wei, L. Ma, Y. Wang, G. Li, and G. Zhang, - Preparation of Cu-doped g-C_3N_4 photocatalysts using desulfurization wastewater by-salt and the mechanism analysis of their efficient degradation of formaldehyde, Chemical Engineering Science, p. 122380, 2025.
16. C. Li, T. Yu, Z. Yan, Z. Xu, X. Yang, and Q. Li, - H_2O_2-driven reactive oxygen Cascade in g-C_3N_4/Zn-MOF S-scheme heterojunctions for enhanced solar photocatalytic pollutant removal, Journal of Environmental Management, vol. 394, p. 127291, 2025.
17. S. Dey and S. C. Roy, - Influence of Ce doping on morphology, crystallinity and photoelectrochemical charge transfer characteristics of TiO_2 nanorod arrays grown on conductive glass substrate, Journal of Alloys and Compounds, vol. 881, p. 160481, 2021.
18. M. Verger et al., - Photocatalytic properties of $La_2Ti_2O_7$ synthesized by glycine-assisted sol-gel

method and its impact on intestinal and blood-brain barriers, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, p. 116642, 2025.



Graphical abstract

DOI: 10.15625/vap.2025.0173

Influence of Operating Conditions on Polymorphic Crystallization of Amino acid L-Glutamic acid

Khuu Chau Quang[1,3,4], Nguyen Anh Tuan[1,2,3,*], Trinh Thi Thanh Huyen[2,*], Luu Cam Loc[3], Nguyen Cuu Khoa[1,3], Dang Chi Hien[1,3]

[1]*Graduate University of Science and Technology - VAST, Hanoi, Vietnam*

[2]*Vietnamese-German University (VGU), Ho Chi Minh City, Vietnam*

[3]*Institute of Advanced Technology - VAST, Ho Chi Minh City, Vietnam*

[4]*Industrial University of Ho Chi Minh City (IUH), Ho Chi Minh City, Vietnam*

[*]Emails: *1. natuan.ict.vast.vn@gmail.com, 2. huyen.ttt@vgu.edu.vn*

Abstract. Crystallization technology is highly environmentally friendly; adjusting the operating conditions can alter the phase transformation time from a metastable form to a stable form, thereby enhancing the sustainability of the production process by reducing time and energy consumption. In the present study, the impact of typical operating conditions on the polymorphism of the amino acid L-glutamic acid through a controlled cooling crystallization process was assessed. The operating parameters, including impeller types, impeller agitation speed, feed concentration, and scale-up, were examined. The result showed that the selective polymorphism and phase transformation were significantly affected by these operational conditions. Notably, the phase transition from the metastable α-form to the stable β-form required 12 hours to complete by using the marine propeller. In comparison, the same transformation was accomplished in a just 7 hours using the flat-blade turbine. When the concentration increases from 18.5 g/L to 45 g/L, the complete transformation time from α-form to β-form decreases from 40 hours to 15 hours. In the case of the scale-up effect, when the working volume was scaled to 8,0 litters, the pure β-form was not crystallized, even though the crystallization process was prolonged up to 300 hours. However, the pure β-form was obtained at only 30 hours by using a 5 % seed β-form. The above result revealed the complexities and challenges in controlling polymorphism during crystallization. In the pharmaceutical, fine chemicals, and food industries, product crystals must adapt to regulatory standards established by the FDA (Food and Drug Administration-United States) and the EMA (European Medicines Agency-European Union).

Keywords: Polymorphism, nucleation, crystal growth, crystallization.

1. INTRODUCTION

Crystallization is an environmentally friendly technology due to its ability to recover and reuse minerals, metals, as well as nutrients such as phosphorus and nitrogen from wastewater. Additionally, crystallization plays a crucial role in the recycling of waste and solvents in the field of chemical plastics recycling. This method contributes to promoting the green transition from a linear to a circular economy by minimizing waste and optimizing resource utilization. Technically, crystallization is an efficient purification process in which molecules, ions, or atoms in a solution interact and arrange themselves into a three-dimensional network in the solid state - called a crystal. Thanks to this characteristic structure, the crystal surface is highly selective, allowing only molecules, atoms, or ions of the same type to continue to attach to the network, thereby creating a pure product with a purity that can reach over 99.9%. Compared to many other purification methods, crystallization also has outstanding advantages in terms of economic efficiency, especially in industrial-scale production processes.

Polymorphism is a significant phenomenon in the pharmaceutical, fine chemical and dietary supplement industry. This is the phenomenon in which a solid substance can exist in many different crystal structures,

despite having the same chemical composition. The difference in the arrangement and interaction between molecules in each crystal form leads to significant changes in physical, chemical, and biological properties, such as biological activity, saturation solubility, dissolution rate, and mechanical strength. In the pharmaceutical industry, the appearance of an unwanted crystal form can have serious consequences, reducing or even eliminating the therapeutic effect of the drug. A typical example is the case of the HIV treatment drug - Ritonavir. The initial commercial version used a less stable crystal form (α). However, after a period of circulation, the drug gradually lost its therapeutic effect compared to the results of clinical trials. The cause is determined to be the phase transition from the α-form to the β-form - a more stable crystal form but with different physical-chemical-biological properties, leading to loss of therapeutic effect. Therefore, pharmaceutical manufacturers around the world have paid special attention and invested heavily in crystallization technology, in order to understand, control and optimize the phenomenon of crystal polymorphism in the process of drug development and production [1].

In the case of amino acid L-glutamic acid [2-4], the study by Matteo et al. [2] was based on the thermodynamics of crystal nucleation in a confined solution environment to develop a molecular dynamics simulation method. This method enables the practical estimation of solubility and surface tension of organic crystals in solution at a specified reference temperature. The research team applied this method to investigate the relative thermodynamic stability and water solubility of two polymorphic α- and β-forms.

Unlike previous studies, this study focused on investigating different crystallization conditions-including impeller types and agitation speed-as these are factors that directly affect the hydrodynamic regime in the crystallization system. The objective was to evaluate the effects of these factors on nucleation, crystal growth, and structural transformation during the crystallization of L-glutamic acid, thereby controlling the crystallization process to select the desired crystal structure.

2. MATERIALS AND METHODS

The amino acid L-glutamic acid (LGA) of high purity (≥99%) was purchased from Sigma-Aldrich Co. Ltd. and was used without further purification. A conventional stirred-tank crystallizer (ST) was used, whose layout followed that of a Rushton stirred-tank crystallizer [3-4].

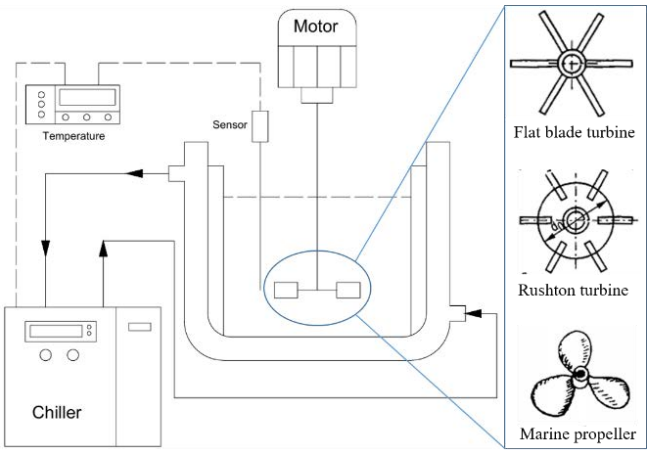


Figure 1. The stirred tank crystallization system with different types of impellers, including flat blade turbine, Rushton blade, and marine propeller.

The crystallization was carried out by the cooling method. Here, the feed solution was prepared by dissolving the solid material into ultrapure water at a fixed concentration of 45 g/L and ~70 ^{o}C. The solution was then gradually cooled to 30 ^{0}C with a cooling rate of 4.0 ^{o}C/min. The working volumes were 400 mL and 8 litters, and the temperature of the coolant from the water bath was set at 10 ^{0}C.

During the crystallization, the suspension/solution samples were periodically taken out and centrifuged to separate the liquid and solid phase (crystals). The liquid phase was then diluted to determine the remaining solute concentration. The solute concentration of L-glutamic acid was determined by UV−vis spectroscopy (UV−vis 1800 Shimadzu, Japan) using the absorbance band of L-glutamic acid at 210 nm [3-4]. At the same

time, the crystal samples were collected by vacuum filtration, then dried to obliterate water. The dried crystal samples were stored in a moisture-free condition and analyzed by FT-IR (Agilent Cary FTIR 630, USA), Raman spectroscopy (HORIBA France SAS-France Model: XploRA Plus), XRD (Bruker AXS GmbH-Germany-Model: D8 ADVANCE), optical microscopy (AmScope 40X-2500X), scanning electron microscopy (SEM; JEOL-Japan-Model: IT 500), and atomic force microscopy (AFM; Park FX40, USA). The crystallization system was illustrated in Fig. 1.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Polymorphism of L-glutamic acid

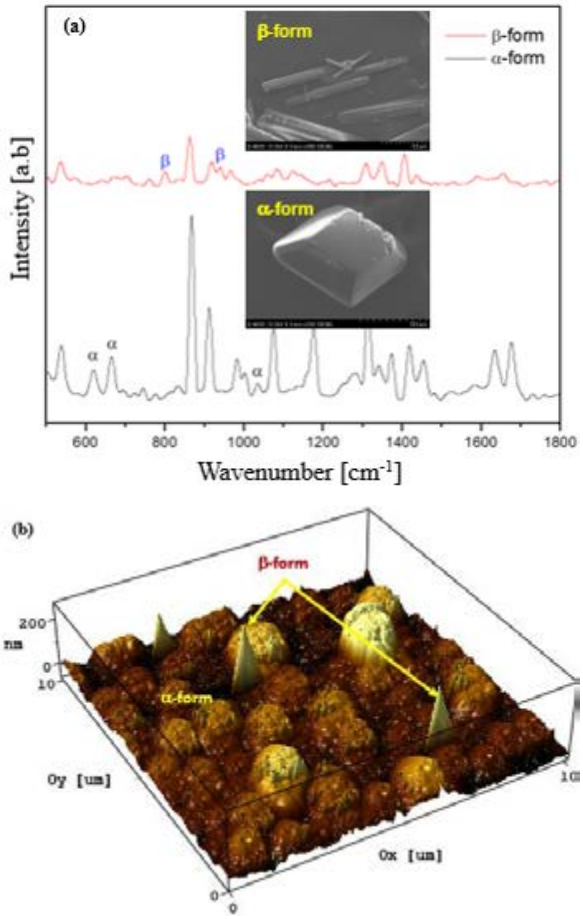


Figure 2. (a) SEM images and characteristic Raman spectra of two crystal structures: α-form and β-form; (b) AFM images showing the epitaxial growth of β-form crystals on the surface of α-form crystals.

L-glutamic acid crystals exist in two structural forms: α-glu and β-glu, which are easily distinguished by their crystal morphology. Specifically, the α-glu form has a prismatic shape, while the β-glu form has a needle-like shape (see Fig. 2(a)). The morphological difference between the two forms due to the difference in their crystal structures. Although both belong to the orthorhombic crystal system ($P2_1\ 2_1\ 2_1$) and have the same number of molecules in a unit cell (Z = 4), their lattice parameters are different. Specifically, α-glu has the unit cell parameters: a = 7.068 Å, b = 10.277 Å, and c = 8.755 Å. Meanwhile, β-glu has unit cell parameters of: a = 5.159 Å, b = 17.300 Å, and c = 6.948 Å [4]. The difference in these parameters is due to the arrangement of molecules in the unit cell, leading to different spatial configurations. These structural features can be clearly identified and distinguished by Raman spectroscopy (see Fig. 2(a)) and AFM (see Fig. 2(b)).

3.2. Effect of impeller types

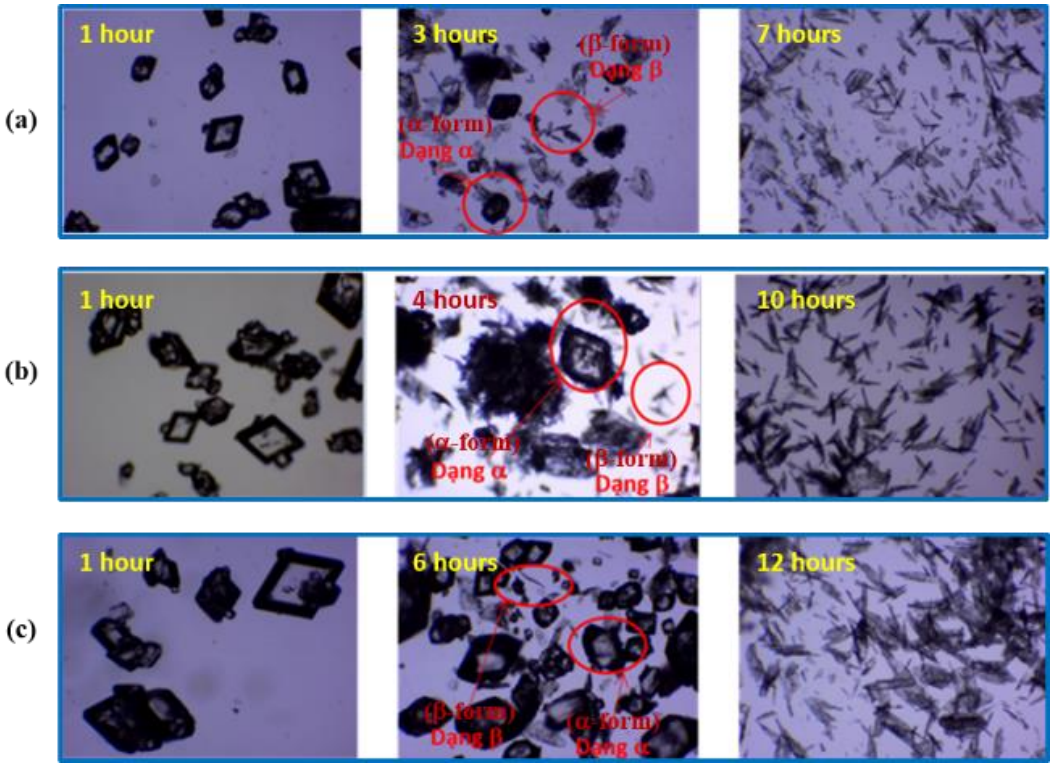


Figure 3. Effect of impeller types at 700 rpm: (a) Flat blade turbine, (b) Rushton turbine and (c) Marine propeller.

Flat blade turbine: The research results showed that the initial crystals appeared in the α-form (an unstable form). After 3 hours, a small amount of β crystals began to appear in the sample. We also observed the formation of heterogeneous β nucleation on the surface of the α mother crystals, as shown in Fig. 2(b). By 7 hours, all the crystals had completely transformed into the β-form (see Fig. 3(a)). Thus, after 3 hours, two processes co-occurred: α crystals gradually dissolved, while β crystals began to form and grow. Because β crystals have a lower saturation solubility than α [3-6], they can crystallize at lower concentrations. By 7 hours, the nucleation and growth of β crystals were complete, resulting in all the crystals obtained being in the β-form (see Fig. 3(a)).

Rushton turbine: The results also showed that the initial crystal appeared in the α-form (unstable form). After 4 hours, a small amount of β crystals began to appear in the crystal sample, and after 10 hours, the obtained crystal completely changed to the β-form (see Fig. 3(b)). Thus, from 4 hours onwards, the α crystal dissolution process took place, while β crystal nucleation and growth occurred. At 10 hours, the β crystal nucleation and growth process was complete, making the obtained crystal completely in the β-form (see Fig. 3(b)).

Marine propeller: The results also showed that the initial crystal appeared in the α-form (unstable form). After 6 hours, a small amount of β crystals began to appear in the crystal sample, and after 12 hours, the obtained crystal completely changed to the β-form (see Fig. 3(c)). Thus, from 6 hours onwards, the process of α crystal dissolution occurred, while β crystal nucleation and growth occurred. At 12 hours, the process of β crystal nucleation and growth was complete, resulting in crystals completely in the β-form (see Fig. 3(c)).

Thus, when the crystallization process was carried out with different-shaped impellers, the time for β crystal appearance as well as the time for complete transformation from the unstable α crystal form to the stable β crystal form would have apparent differences. Specifically, when using a flat blade turbine, β crystal began to appear after 3 hours, and the complete transformation from α to β ends after 7 hours. Meanwhile, with a Rushton turbine, the time for β crystal appearance lasted up to 4 hours, and the time for complete transformation increased to 10 hours. Notably, when using a marine propeller, the time for β crystals to

appear was even longer, up to 6 hours, and the complete α → β transformation was also prolonged beyond 12 hours.

3.3. Effect of agitation speed of impeller

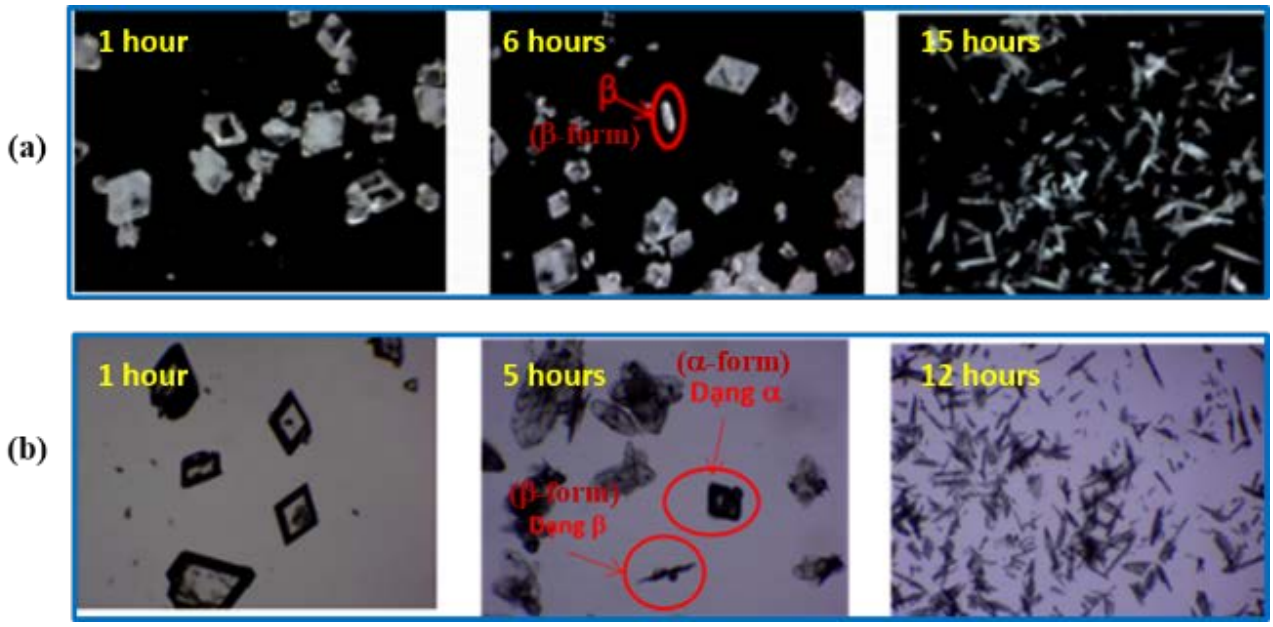


Figure 4. Effect of agitation speed of Rushton turbine: (a) 360 rpm and (b) 500 rpm.

The crystal shape observed through an optical microscope showed that when the agitation speed of the Rushton turbine increased, the structural transformation of LGA crystals in the solution from the less stable α-form to the more stable β-form occurred faster. Specifically, when the agitation speed increased from 360 rpm to 500 rpm, the time for complete structural transformation was shortened from 15 hours to 12 hours (Fig. 4(a) and (b)). Continuing to increase the agitation speed to 700 rpm, the time for complete phase transformation is reduced to only 10 hours (Fig. 3(b)). The reason was that when the agitation speed increased, the mass transfer rate in the solution also increased, leading to an increase in the dissolution of α-form as well as the nucleation and growth of β-form. Therefore, the β-form nucleation was easier to form and grow into mature crystals. As a result, the time for complete transformation from α to β structure was significantly shortened.

3.4. Discuss the effect of impeller types and agitation speeds

The difference in crystallization results when changing the type of impeller and agitation speed came from the fact that these two factors changed the hydrodynamic regime, specifically the specific energy dissipation and mass transfer in the crystallizer. These factors directly affect and play an essential role in the crystallization process.

In the stirred tank (ST) crystallizer, the energy dissipation ε (W/kg) is defined by Nguyen et al. [3-4]:

$$\varepsilon = \frac{P_s}{\rho V} = \frac{K_n \rho n^3 D_I^5}{\rho V} \quad (1)$$

here, the power input (Ps) is defined as $P_S = N_p n^3 D_I^5 \rho$. The power number (Np) is Np Σ 6.0, 5.0 and 0.6 for the flat blade turbine, Rushton turbine and marine propeller, respectively, estimated based on $\mathrm{Re} = \frac{D_I^2 n \rho}{\mu} > 2200$. The n (red/s) and D_I (m) are the agitation speed and diameter of the impeller, respectively.

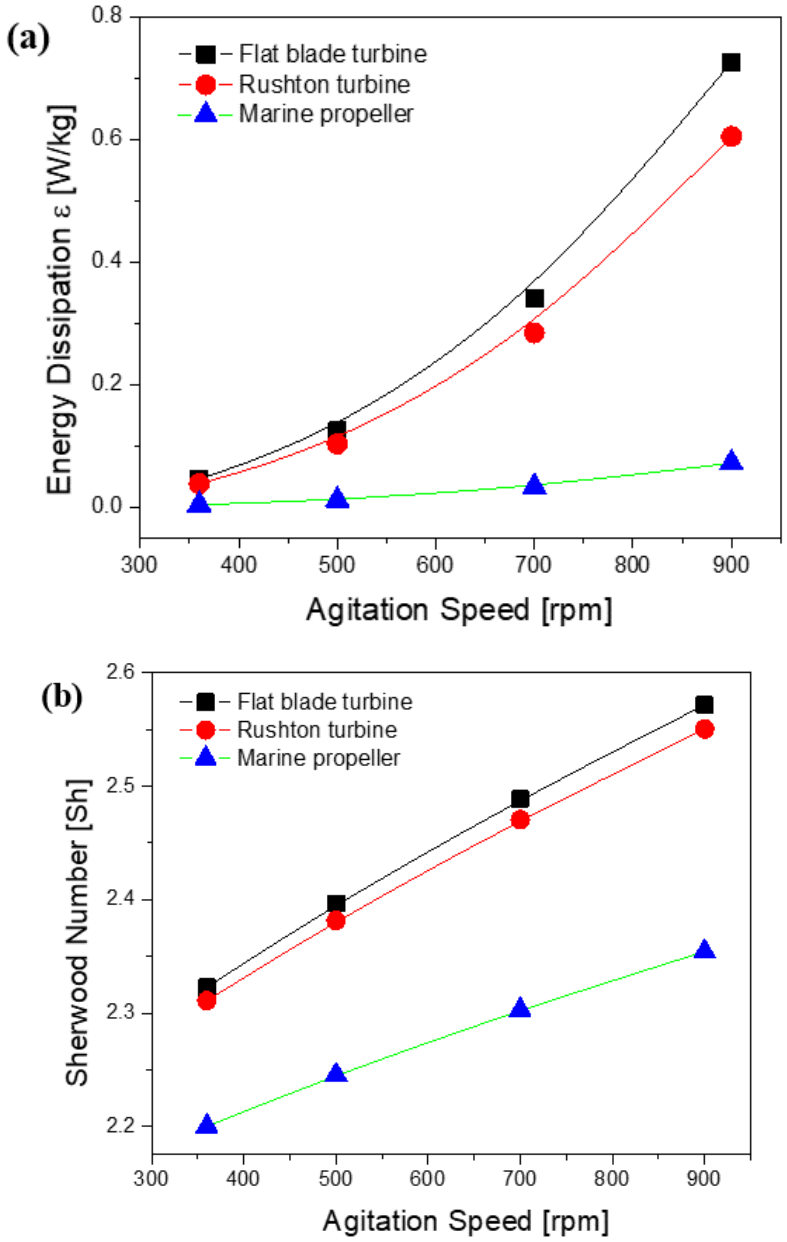


Figure 5. Effect of impeller types and agitation speed on: (a) energy dissipation and (b) mass transfer.

The mass transfer of fluid hydrodynamics in Stirred Tank crystallizer is represented via the Sherwood number (Sh) as indicated by Nguyen et al. [3-4]:

$$Sh = 2 + 0,47\left(\frac{\varepsilon^{1/3} d_p^{4/3}}{\nu}\right)^{0,63} S_C^{1/3} \quad (2)$$

Based on the calculated data, the energy dissipation corresponding to each type of impeller at different agitation speeds is shown in Fig. 5(a). The results showed that for the same kind of impeller, when the agitation speed increased, the energy dissipation also increased significantly. Moreover, it is easy to see that the flat-blade turbine generated the highest energy dissipation, followed by the Rushton turbine, while the marine propeller has the lowest energy dissipation. This graph is entirely consistent with the experimental results obtained. From the energy dissipation in Fig. 5(a), the mass transfer was calculated as shown in Fig. 5(b). The results revealed that the mass transfer followed the order: flat-blade turbine > Rushton turbine > marine propeller. In addition, mass transfer increased with increasing agitation speed (see Fig. 5(b)). Since

mass transfer determines the phase transformation rate of polymorphic crystals in solution [3-4], this calculation result matched well with the experimental results shown in Figs. 3-4.

3.5. Effect of feed concentration

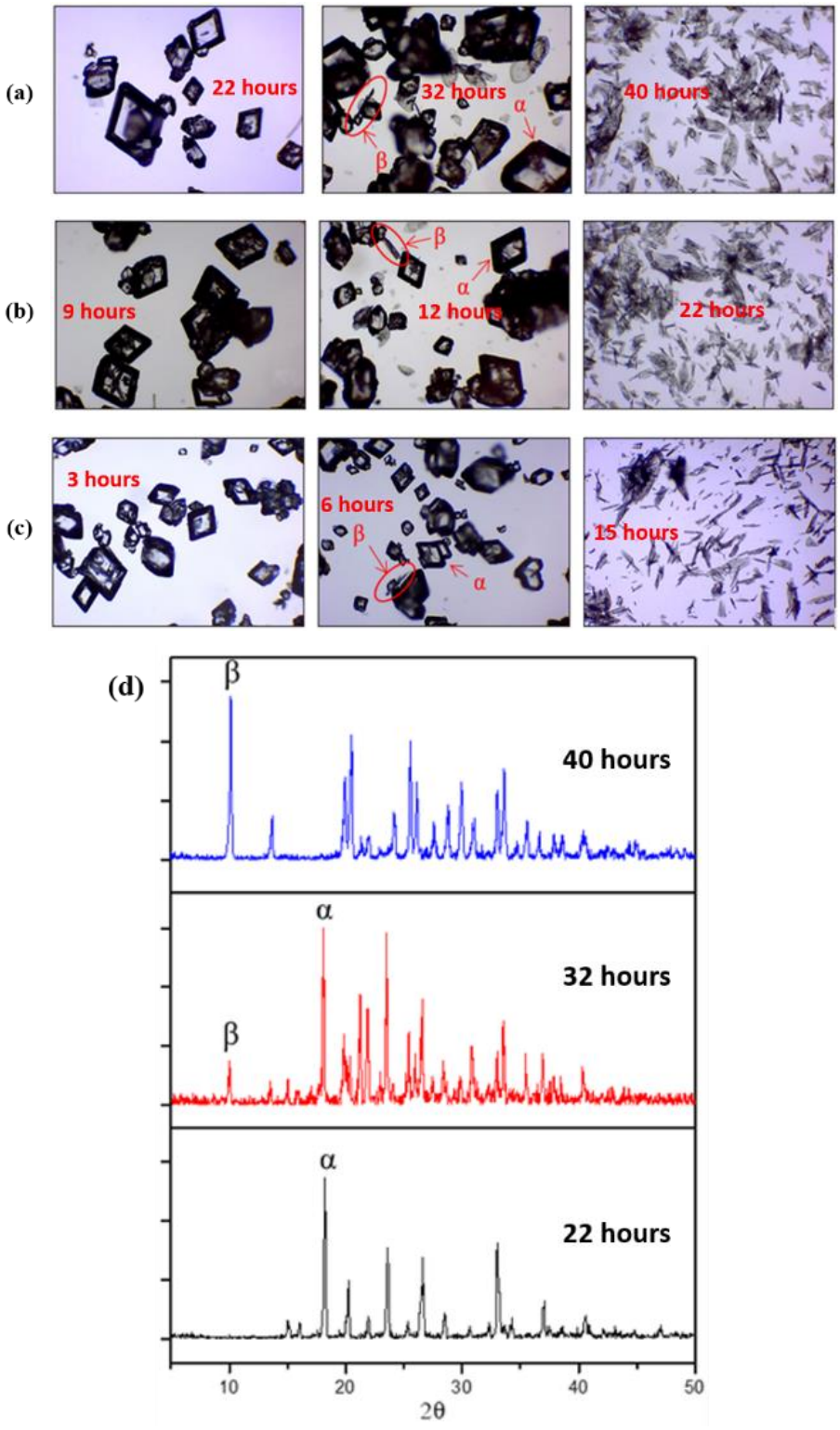


Figure 6. Morphology of LGA crystals at feed concentration of (a) 18.5 g/L, (b) 30 g/L, and (c) 45 g/L at the different observation times. (d) typical XRD patterns according to time of crystal at concentration of 18.5 g/L.

When the feed concentration was 18.5 g/L, the initial crystals that appear in the solution were the α-form (unstable form). The crystal samples were collected every hour, filtered, dried and analyzed to determine the crystal structure. After 24 hours, the crystals obtained were still in the α-form. At 30 hours, the crystals include both the α-form and a small part of the β-form. After 40 hours, all the crystals had changed to the β-form. Thus, the crystals initially formed were in the α-form - the less stable form, and over time would gradually change to the β-form - the more stable form in terms of thermodynamics. The time required for the complete conversion from the α-form to the β-form was about 40 hours (see Fig. 6(a)).

The shape of the crystals obtained from the crystallization process was determined through observation under an optical microscope. Fig. 6(a) illustrated the morphology of L-glutamic acid (LGA) crystals crystallized from a solution with an initial concentration of 18.5 g/L. Initially, the crystals were prism in shape, typical of the α-form. After 30 hours, some needle-shaped crystals appeared in the solid sample, typical of the β-form. By 40 hours, all the crystals had turned into needle-shaped crystals, indicating complete conversion to the β-form.

The crystal structure at different times was also confirmed by the X-ray diffraction (XRD) which were typical presented in Fig. 6(c), showing the changes in crystal structure corresponding to the phase transition from α- to β-form. When the feed concentration was 18.5 g/L, the XRD analysis results were performed at 22 hours, 32 hours and 40 hours. The crystal sample obtained after 22 hours showed diffraction peaks at 2θ angles including: 15.10^o, 18.20^o, 15.10^o, 20.20^o, 21.90^o, 23.60^o and 26.60^o. No diffraction peaks characteristic of the β structure appeared, indicating that the crystal at this time completely existed in the α-form. At 32 hours, the crystal sample simultaneously showed diffraction peaks characteristic of both the α- and β-form. The characteristic peaks for each crystal form are clearly shown in Fig. 6(c). At 40 hours, the characteristic diffraction peaks of the β-form included: 10.20^o, 19.50^o, 15.10^o, 20.50^o, 25.60^o, 28.70^o and 30.00^o, while the characteristic peaks of the α-form no longer appeared. This confirmed that the entire α-form had completely transformed into the β-form - a thermodynamically more stable form.

When the feed concentration was 30 g/L, the initial crystals also appeared to be in the form of prism – corresponding to the unstable α-form. After 9 hours, the obtained crystals still retained the α-form. At 12 hours, a small amount of needle-shaped crystals – characteristic of the stable β-form – began to appear in the solution. After 24 hours, all the crystals in the solution changed to the shape of needle. The image of the change in crystal morphology over time is shown in Fig. 6(b). Thus, when the feed concentration increased to 30 g/L, α-form crystals formed and grew first, then the structural transformation from the less stable α-form to the more stable β-form took place completely after 22 hours. Compared with the crystallization process at the feed concentration of 18.5 g/L, when the solution concentration was higher (corresponding to a higher supersaturation), β-form crystal nuclei formed earlier (12 hours instead of 30 hours), and the structural transformation was also completed faster (22 hours instead of 40 hours).

When the feed concentration was increased to 45 g/L, the first crystals were still in the a-form. However, after only 6 hours, the needle-shaped crystals – characteristic of the stable β structure – began to appear. By just 15 hours, all the α-form prism-shaped crystals had completely transformed into β needle-shaped crystals. The image of the change in crystal morphology over time is shown in Fig. 6(c). Thus, the higher the solution concentration, the faster the process of crystal nucleation and growth occurs, resulting in a significant reduction in the required crystallization time.

Generally, the crystallization process takes place according to the following mechanism: initially, α-form crystal nuclei form (unstable form) and develop in the solution; then, β-form crystal nuclei (more stable form) begin to appear, at the same time α-form crystals gradually dissolve and completely transform into β-form. As the feed concentration increases, the structural transformation process from α-form to β-form also occurs faster. Specifically, when the concentration increases from 18.5 g/L to 45 g/L, the time required for the complete transformation from α-form to β-form decreases from 40 hours to 15 hours. Therefore, within the investigated range, the solution concentration does not affect the final crystal structure formed (still the β-form), but significantly affects the rate and time of transformation from the unstable α-form to the stable β-form.

3.6. Effect of scale-up

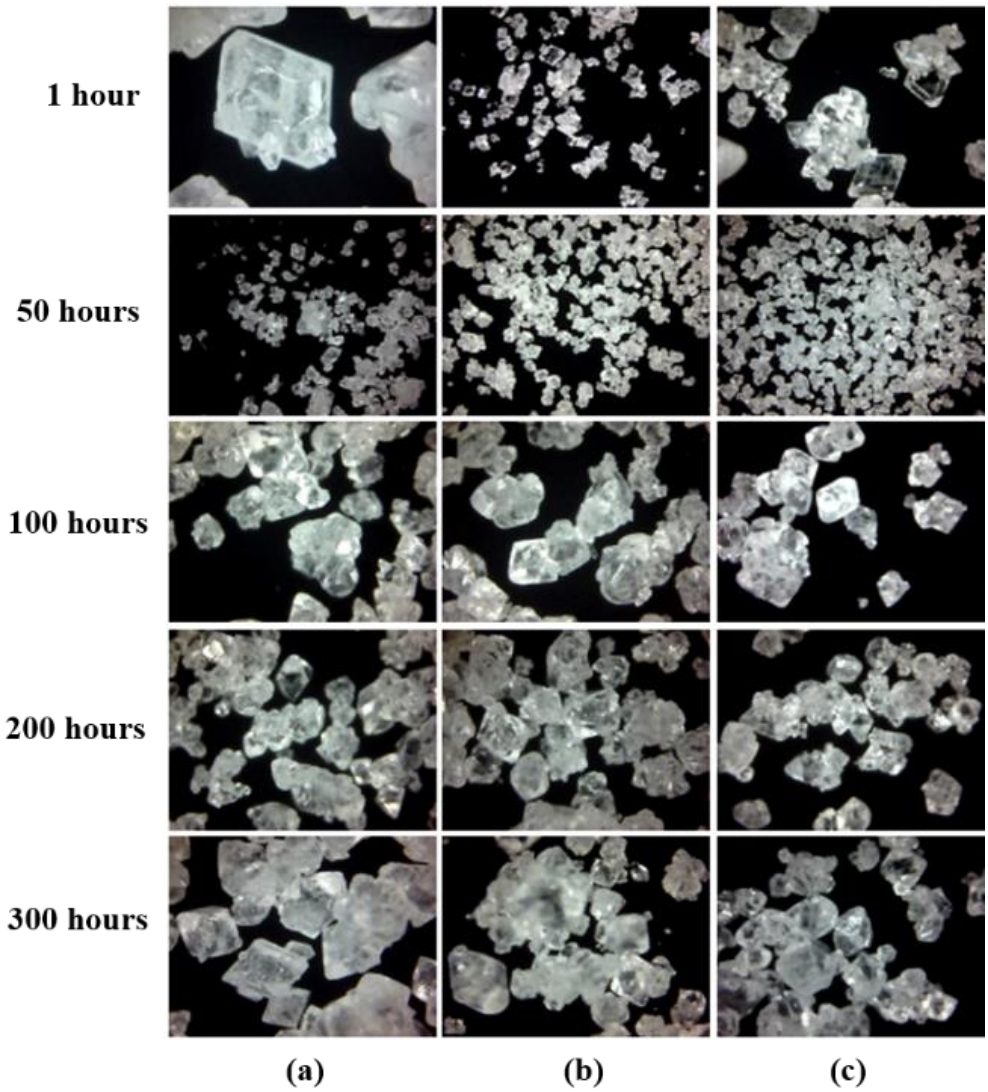


Figure 7. Images of LGA crystals from crystallization in a pilot-scale Stirred tank: a) 360 rpm, b) 500 rpm, c) 700 rpm.

The crystallization process was carried out in a pilot scale Stirred Tank crystallizer with a volume of 8 litters with an initial concentration of 45 g/L, a cooling rate of 4 °C/min and a stirring speed varying from 360–500–700 rpm. The results of the crystallization observations are shown in Fig. 7. At a stirring speed of 360 rpm, the first crystals that appeared were of the α-form (an unstable form), and the crystallization process was monitored for up to 300 hours but the crystals still retained the α-form structure. When the stirring speed was increased to 500 and 700 rpm, only α-form crystals were obtained, similar to that at 360 rpm, although the crystallization time was extended to 300 hours.

However, when 5% β-form crystals were added to the system with an initial concentration of 45 g/L, with a stirring speed of 700 rpm and a cooling rate of 4 °C/min, the experimental results showed that the structural transformation from α-form to β-form occurred completely after only 30 hours.

Thus, the structural transformation from α to β-form occurs more easily in the laboratory-scale stirred tank than in the pilot-scale crystallizer. This difference stems from design factors related to scale, especially the large-scale design factor, which changes the frequency of collisions between the crystals and the impeller. These collisions play an important role in the formation of secondary nuclei of β-form. During crystallization, after the α-crystal nuclei are formed, β-nuclei can arise on the surface of the α-crystals (see Fig. 2). Here, the rate of secondary β-form nucleation might decrease as the scale factor increases. Therefore, the transformation of LGA crystal structure from α-form to β-form in the pilot crystallizer is slower than in the laboratory scale crystallizer.

4. CONCLUSIONS

Crystallization technology is very environmentally friendly since changing the operating conditions can alter the phase transformation time from metastable form to stable form, thereby affecting the sustainability of the production process by saving time and energy. In the present study, the results showed that each type of impeller produced different energy dissipation (ε) and mass transfer (Sh), which directly affect the transformation of the LGA crystal structure. Specifically, the phase transformation time is shortened from 12 hours to 7 hours when changing the impeller from a marine turbine to a Rushton turbine and then to a flat blade turbine. In addition, when the agitation speed of the impeller increased from 360 rpm to 500 rpm and 700 rpm, the complete structure transformation time was shortened from 15 hours to 12 hours and 10 hours. Moreover, when the concentration increases from 18.5 g/L to 45 g/L, the time required for the complete transformation from α-form to β-form decreases from 40 hours to 15 hours. In the case of the scale-up effect, the β–form could not be achieved, even though the crystallization process was prolonged up to 300 hours with a working volume of 8 litters. However, the pure β–form was obtained at only 30 hours when the 5% β-form crystals were added to the system. Selecting a suitable operating condition can conserve materials and energy, thereby contributing to sustainable and environmentally friendly development. The present study serves as an example to illustrate that controlling polymorphism in crystallization is a complex process, especially for crystal products with stringent requirements to meet FDA and EMA standards in key sectors such as pharmaceuticals, fine chemicals, and the food industry.

Acknowledgements: This research is funded by the Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under grant number 104.06-2018.317.

REFERENCES

1. Brittain H. G, Polymorphism in Pharmaceutical Solids, Marcel Dekker Inc, New York, 1999.
2. Fabienne B., Aliff R., Lunna L., Matteo S, Solution Thermodynamics of L- Glutamic Acid Polymorphs from Finite-Sized Molecular Dynamics Simulations, Ind. Eng. Chem. Res., 64, 1309-1318, 2025. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c02558.
3. Quang C. K., Phi D. L., Loc C. L., Huyen T. T. T., Stephan E. W., Tuan A. N, Additive- Induced Polymorphism of a Model Amino Acid Crystal, Korean J. Chem. Eng., 42, 885-900, 2025. https://doi.org/10.1007/s11814-024-00366-0.
4. Huyen T. T. T., Phuong N. T. K., Quang K. C., Stephen E. W., Tuan N. A, Influence of Taylor Vortex Flow on the Crystallization of L-Glutamic Acid as an Organic Model Compound, Ind. Eng. Chem. Res., 61, 10205-10223, 2022. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.2c01505.

DOI: 10.15625/vap.2025.0174

Đánh giá khả năng tách Co^{2+} VÀ Ni^{2+} sử dụng alkyl salicylaldoxime điều chế từ dầu vỏ hạt điều

Tô Xuân Thắng[1,2], Trần Thị Hương[1], Nguyễn Hồng Nhung[1], Phạm Duy Khánh[1], Công Hồng Hạnh[1], Đặng Việt Hưng[2], Hoàng Anh Sơn[1,3]*

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,

Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

[2]Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội,

Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội, Việt Nam

[3]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,

Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

*Email: *sonha@ims.vast.ac.vn*

1. MỞ ĐẦU

Với sự chuyển đổi xe xăng sang xe điện tại thành phố Hà Nội theo Chỉ thị 20/CT-TTg của Thủ tướng Chính phủ, dự kiến khoảng hơn 1 triệu phương tiện xe điện sẽ được vận hành tại thành phố Hà Nội vào năm 2030. Với tuổi thọ khoảng 5 năm [1], đến năm 2035, hàng triệu cục pin xe máy hết khả năng sử dụng bắt buộc phải thực hiện tái chế. Theo Luật Bảo vệ môi trường 2020, đối với hình thức tái chế, doanh nghiệp có thể tự thực hiện, hoặc ủy quyền cho đơn vị có chức năng thực hiện. Tuy nhiên, theo báo cáo số liệu năm 2024 của Bộ Tài nguyên và Môi trường (nay là Bộ Nông nghiệp và Môi trường), trong tổng số hàng trăm công ty sản xuất, nhập khẩu pin sạc, pin năng lượng mặt trời các loại, rất ít doanh nghiệp đầu tư vào lĩnh vực tái chế pin. Thay vào đó, đa số doanh nghiệp lựa chọn hình thức thứ hai đó là đóng một khoản phí hỗ trợ hoạt động tái chế theo định mức do Chính phủ ban hành. Nguyên nhân chính là các doanh nghiệp Việt Nam thiếu công nghệ tái chế và thu hồi kim loại trong pin liti.

Chiết lỏng – lỏng (chiết dung môi) là công nghệ được sử dụng phổ biến nhất để thu hồi kim loại có giá trị trong pin liti, trong đó, mục tiêu chính là thu hồi 3 kim loại Li^+, Co^{2+} và Ni^{2+}[2]. Với mục tiêu như trên, các kim loại nặng sẽ được chiết tách chọn lọc ra khỏi dung dịch hòa tách trước, rồi sau đó, Li^+ sẽ được kết tủa dưới dạng Li_2CO_3 để tái sử dụng [3]. Nhờ các chất chiết như Cyanex 272, PC88A, D2EHPA hai kim loại Co và Ni có thể tách chọn lọc với độ tinh khiết cao khỏi dung dịch chứa hỗn hợp kim loại [4-7]. Mặc dù vậy, quá trình tổng hợp của các hợp chất này liên quan đến việc sử dụng các hóa chất độc hại như PCl_3[8], P_4O_{10} [9], $POCl_3$ [10, 11] và bản thân chúng cũng là độc hại với môi trường và sức khỏe con người. Do đó, kiểm soát, không chế lượng sử dụng hoặc tìm ra các chất thay thế ít độc hại hơn là mục tiêu của các nghiên cứu hiện đại.

Việc thay thế các chất chiết tổng hợp bằng các hợp chất bán tổng hợp hoặc các hợp chất thiên nhiên đã và đang là hướng nghiên cứu được quan tâm, đặc biệt là trong bối cảnh biến đổi khí hậu ngày càng gây ra các hậu quả nghiêm trọng [12-15]. Để tìm được một chất chiết hiệu quả thì ưu cầu bắt buộc là phải tìm hợp chất có độ chọn lọc cao với độ chọn lọc tối thiểu phải lớn hơn 50 [16]. Từ những nghiên cứu trước đây của nhóm, hỗn hợp alkyl salicylaldoxim được tổng hợp từ cardanol chiết xuất từ dầu vỏ hạt điều cho thấy khả năng hấp phụ chọn lọc Cu^{2+}, đồng thời, phần nào đó tách được Ni^{2+} và Co^{2+} từ dung dịch chứa hỗn hợp kim loại [17-19]. Trong nghiên cứu này, alkyl salicylaldoxime được tổng hợp từ cardanol chiết xuất từ dầu vỏ hạt điều được sử dụng thử nghiệm để chiết tách chọn lọc Co^{2+} và Ni^{2+} khỏi dung dịch pin lithium được hòa tách. Hỗn hợp gồm alkyl salicylaldoxime, 1-decanol và kerosene được sử dụng làm dung môi hữu cơ trong chiết lỏng – lỏng. Các nghiên cứu là cơ sở để xây dựng công nghệ tái chế pin lithium phù hợp với điều kiện Việt Nam.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, nguyên liệu

Hóa chất H_2SO_4, H_2O_2, Na_2CO_3 được cung cấp bởi nhà sản xuất Sigma – Aldrich; kerosence được cung cấp bởi nhà sản xuất Shell; H_2O_2, $Na_2S.9H_2O$ và 1-decanol được cung cấp bởi nhà sản xuất Macklin; pin liti thải loại 3,7V lấy từ máy tính xách tay.

2.2. Quy trình thực nghiệm

2.2.1. Tổng hợp alkyl salicylaldoxim

Alkyl salicylaldoxim được tổng hợp theo quy trình đã được nêu chi tiết trong công bố trước đây của nhóm nghiên cứu [17, 18]. Alkyl salicylaldoxim sau khi tổng hợp được phân tích bằng phương pháp HPLC sử dụng cột pha đảo C18 với dung môi pha động axetonitril. Phép phân tích được thực hiện trên máy Agilent 1260; tốc độ bơm 0,5 mL/phút; ghép với nguồn ion hóa (Electrospray ionization source-ESI).

2.2.2. Chuẩn bị dung dịch hòa tách

Bảng 1. Kết quả phân tích AAS của dung dịch hòa tách pin lithium

Tên mẫu	Hàm lượng (mg/L)						
	Co	Ni	Mn	Al	Fe	Cu	Li
Dung dịch hòa tách	3,250	3,580	31,4	2,609	0,577	11,7	4,639

Pin liti đã xả hết điện trong dung dịch Na_2CO_3 10% được nghiền xé thành mảnh nhỏ với kích thước 1,0 cm và sàng lọc lấy bột pin bằng sàng rung 2 tầng 2 mm; 0,25 mm. Sau đó, cân 100 bột pin được hòa tách trong hỗn hợp dung dịch gồm 500 mL axit H_2SO_4 30% và 100 ml H_2O_2 3% với (g/mL). Khuấy đều hỗn hợp trong 180 phút, rồi lọc lấy phần dung dịch hòa tách. Sau đó, kết tủa $Fe(OH)_3$ tại pH trong khoảng 3,5 – 4,0 bằng dung dịch Na_2CO_3 10% để loại bỏ hoàn toàn sắt trong hỗn hợp. Tiếp theo, 20 mL dung dịch Na_2S 5% và loại bỏ kết tủa CuS. Cuối cùng thêm 1 lượng H_2O_2 3% bằng lượng H_2O_2 ban đầu để tạo kết tủa MnO_2, lọc bỏ kết tủa và thu được dung dịch hòa tách pin liti chứa Co^{2+} và Ni^{2+}, kết quả phân tích AAS thu được trong Bảng 1.

2.2.3. Tiến hành chiết dung môi

Chiết lỏng – lỏng sẽ được thực hiện với dung môi hỗn hợp alkyl salicylaldoxime/1-decanol/dầu hỏa và dung dịch hòa tách với thể tích dung môi hữu cơ/dung dịch hòa tách ban đầu đều là 20 mL; thời gian chiết 10 phút. Tỷ lệ thể tích alkyl salicylaldoxim: 1-decanol: dầu hỏa là 20:20:60. Trong quá trình chiết pH sẽ được thay đổi cuối cùng của mỗi bậc chiết sẽ được kiểm soát và xác định bằng máy Laqua PH 2000. Các thí nghiệm được tiến hành tại 4 khoảng pH là 2,50 ± 0,10; 3,00 ± 0,10 và 3,50 ± 0,10 và pH xấp xỉ 7,0 dựa trên kết quả của nghiên cứu trước đây [18]. Sau khi chiết xong, loại bỏ số dung môi của hỗn hợp chiết cũ và thêm dung môi hỗn hợp mới vào và tiến hành lặp lại gọi là bậc chiết. Mỗi thí nghiệm sẽ được thực hiện với 10 bậc chiết. Hiệu suất chiết ở mỗi bậc chiết được xác định bằng công thức (1):

$$\boldsymbol{E_M = \frac{[M]_0}{[M]_n} \times \frac{20}{V} \times 100\%} \quad (1)$$

trong đó, E_M là hiệu suất chiết tách của kim loại M, $[M]_0$ là nồng độ kim loại M ban đầu tính theo mg/L, $[M]_n$ là nồng độ kim loại M ở bậc chiết thứ n tính theo mg/L, V là thể tích pha nước sau khi điều chỉnh pH. Hệ số chọn lọc niken và coban, coban và lithium ($\beta_{M2/M1}$) của mẫu sẽ được theo công thức (2):

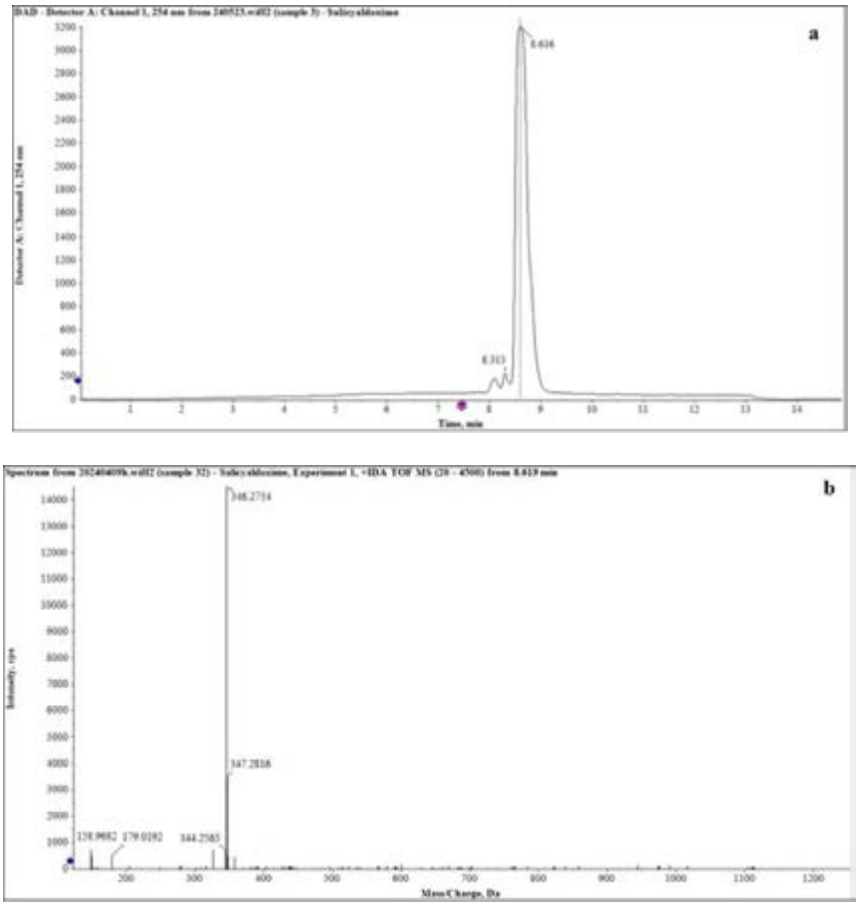
$$\boldsymbol{\beta_{M2/M1} = \frac{(E_{M2})_n}{(E_{M1})_n}} \quad (2)$$

trong đó, $(E_{M2})_n$ và $(E_{M2})_n$ là hiệu suất chiết M2 và M1 ở bậc thứ n.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích thành phần chất chiết oxime

Kết quả phân tích thời gian lưu của phương pháp HPLC được phân tích thể hiện tại Hình 1 và phổ MS của oxime được xác định ở Hình 1.



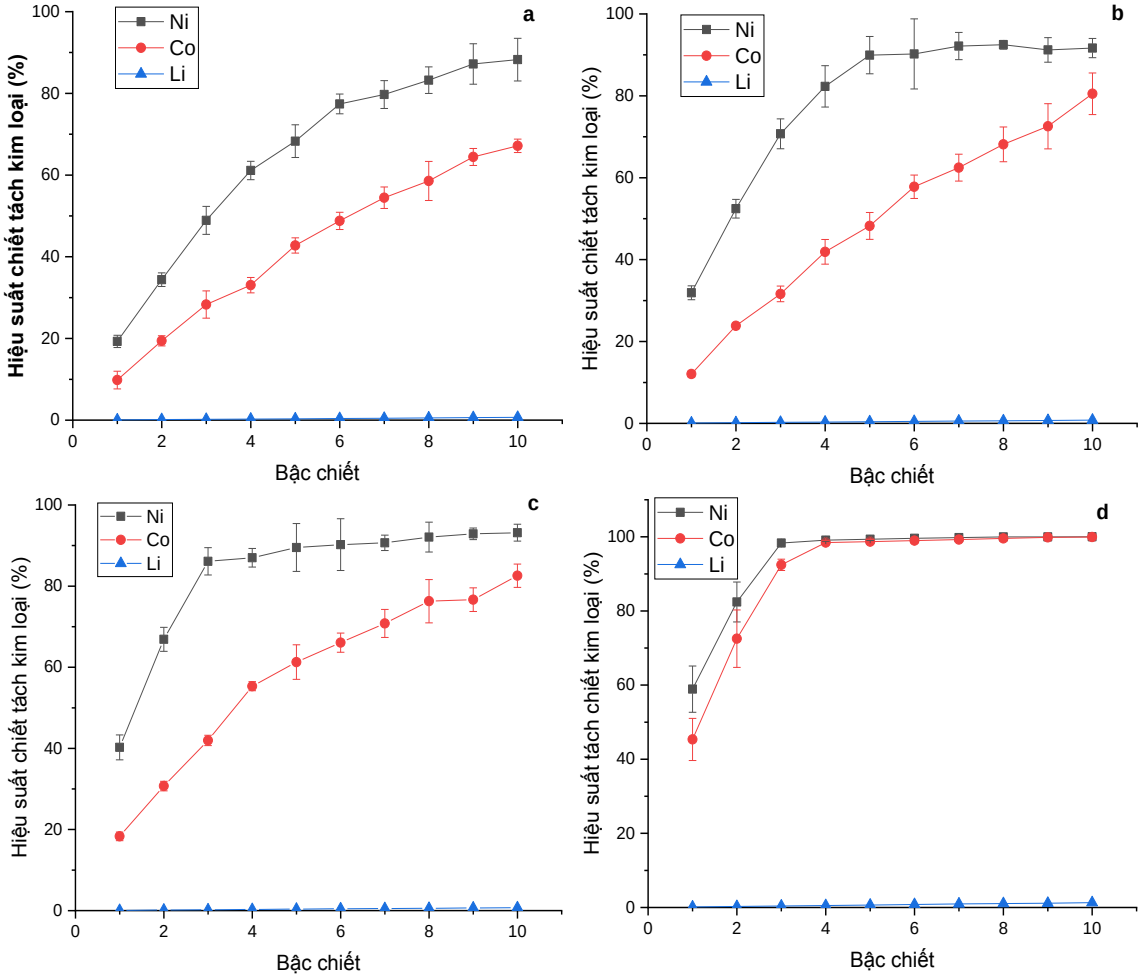
Hình 1. Phổ thời gian lưu của mẫu oxime đã tổng hợp (a) và phổ MS của oxime (b)

Từ kết quả phân tích cho thấy, mẫu được tổng hợp có thành phần chủ yếu có phân tử khối trong khoảng 346, phân tử khối này tương đương với phân tử oxime chứa mạch alkyl no $C_{15}H_{31}$. Trong nghiên cứu trước đây của nhóm, nhóm chức oxime đã được xác định bằng phương pháp FTIR [15, 16], kết quả này đã khẳng định lại việc thành công gắn được nhóm chức oxime vào mạch cardanol. Tuy nhiên, trong phổ thời gian lưu vẫn xuất hiện các vùng có thời gian nhỏ hơn không xác định về kích thước phân tử khối thể hiện quá trình tinh chế thu được sản phẩm chưa hoàn toàn tinh khiết. Việc có một số tín hiệu tạp dường như là có sự xuất hiện của một số sản phẩm phụ khác trong phản ứng hoặc là vẫn còn cardanol chưa phản ứng hết. Tuy nhiên, về tổng thể, do nhóm chức hydroxyl của cardanol và cũng như carboxyl sản phẩm trong gian (aldehyde alkylsalicylic) không có tương tác mạnh với ion kim loại, cho nên, có thể bỏ qua ảnh hưởng phần tạp chất này.

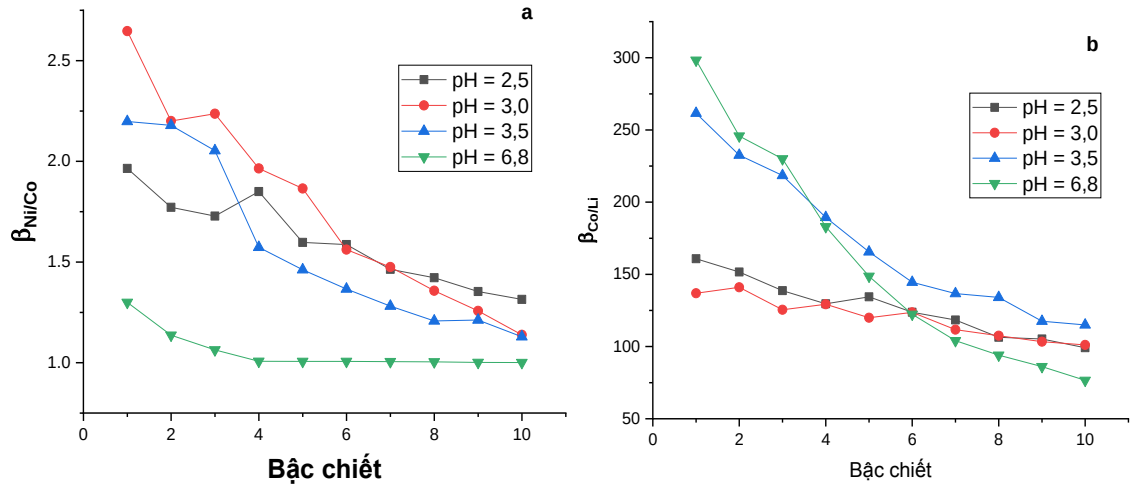
3.2. Kết quả đánh giá hiệu suất tách chiết Co^{2+} và Ni^{2+} trong dung dịch pin lithium

Hiệu suất chiết xuất của chất chiết alkyl salicylaldoxime tổng hợp từ dầu vỏ hạt điều tại pH 2,50 ± 0,10; 3,00 ± 0,10, 3,50 ± 0,10 và trong khoảng 6,8 – 8,0 tại các bậc chiết khác được thể hiện tại Hình 2. Từ kết quả thực nghiệm quả, có thể nhận định rằng, alkyl salicyaldoxime không phải là chất chiết chọn lọc với Co^{2+} và Ni^{2+}, tuy nhiên, chất chiết có thể dễ dàng tách riêng 2 kim loại này ra khỏi dung dịch chứa Li^{+}. Trong toàn bộ quá trình khảo sát, hiệu suất chiết tổng kim loại nặng tối đa đến gần 100% khi khảo sát ở pH = 6,8, tuy nhiên, có thể thấy rằng quá trình đạt hiệu quả nhất tại bậc chiết thứ 3 với hiệu suất chiết tổng kim loại nặng khoảng 95,40%; hiệu suất chiết niken đạt 98,34 ± 0,33%, coban là 92,45 ± 1,52%.

Trong quá trình về mặt chọn lọc, có thể thấy hiệu suất chiết Ni^{2+} tăng tuyến tính từ 19,27±1,51; 31,89±1,69 đến 40,24±3,08%. Trong khi đó, với Co^{2+} tăng chậm trong khoảng pH từ 2,5 (9,81±2,17) đến 3,0 (12,05±0,74); sau đó tăng nhanh hơn khi pH = 3,5 (18,31±1,06). Để có cái nhìn trực quan hơn về khả năng tách chiết chọn lọc, hệ số chọn lọc niken và coban (β) được biểu diễn trong Hình 3.



Hình 2. Hiệu suất chiết tại các bậc chiết khác nhau khi (a) pH = 2,5, (b) pH = 3,0, (c) pH = 3,5 và (d) pH = 6,8



Hình 3. Hệ số chọn lọc (a) niken/coban ($\beta_{Ni/Co}$) và (b) coban/liti ($\beta_{Co/Li}$) tại các bậc chiết khác nhau

Kết quả hệ số chọn lọc $\beta_{Ni/Co}$ lớn nhất khi pH = 3, lần lượt theo sau là pH = 3,5 và pH = 2,5, phù hợp với kết quả trước đây của nhóm nghiên cứu [16]. $\beta_{Ni/Co}$ có sự thay đổi bất thường, tuy nhiên với xu thế chung là giảm dần. Ban đầu nồng độ Co^{2+} và Ni^{2+} trong mẫu là tương đương nhau. Tuy nhiên, khi nồng độ niken giảm mạnh ở một số bậc chiết thì hàm lượng Co^{2+} lớn hơn rất nhiều so với Ni^{2+} khiến dịch chuyển cân bằng lại quay ngược lại về phía Co^{2+} như với một số nghiên cứu về chất chiết trước đây [18-20]. Càng về sau, khi khả

năng chiết Ni^{2+} đã bắt đầu đến giới hạn cân bằng thì hiệu suất chiết Co^{2+} lại vượt trội hơn so với chiết Ni^{2+}. Đối với kết quả thu được, có thể nhận định rằng alkyl salicyaldoxime không có khả năng làm chất chiết cho quá trình tách Co^{2+} và Ni^{2+} do $\beta_{Ni/Co}$ tối đa < 3 [3]. Mặt khác, hợp chất oxime thể hiện khả năng hoàn hảo đối với việc tách Co^{2+} và Ni^{2+} ra khỏi dung dịch chứa Li^{+}. Tại bậc thứ 3, khi hiệu quả chiết tổng kim loại nặng đã đạt đến 95% thì hệ số $\beta_{Co/Li}$ = 229,9 và có thể được coi là chất chiết hoàn hảo cho quá trình này. Do oxime tương tác với kim loại theo cơ chế tạo phức [20], vì thế nên khả năng tạo phức với những kim loại nguyên tử khối nhỏ như Li^{+} và rất kém. Vì thế nên, tỷ lệ lẫn Li vào với 2 kim loại Co^{2+} và Ni^{2+} là không đáng kể, cho nên có thể ứng dụng các hợp chất oxime để làm giàu lượng Co và Ni ban đầu làm tăng lợi thế của phương pháp tách. Ngoài ra, alkyl salicyaldoxime có thể làm chất hỗ trợ tách Cu^{2+} [17] tồn dư từ vụn điện cực trong quá trình hòa tách pin [21].

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này alkyl salicyaldoxime đã tổng hợp từ dầu vỏ hạt điều và tinh chế thành công với tỷ lệ thành phần được minh chứng qua phân tích HPLC – MS. Alkyl salicyaldoxime được tổng hợp có hiệu suất chiết tổng kim loại lên đến 95,40% sau 3 bậc chiết tách tại pH = 6,8, trong đó, hiệu suất chiết niken đạt 98,34±0,33%, coban là 92,45±1,52%. Tuy nhiên, độ chọn lọc của alkyl salicyaldoxime với Ni/Co tối đa là 2,65 thấp hơn yêu cầu của chất chiết thương mại như kỳ vọng nghiên cứu. Tuy nhiên, thì độ chọn lọc của alkyl salicyaldoxime với Co/Li tối đa đến 298,2 và đạt xấp xỉ 230 khi hiệu suất chiết Co^{2+} và Ni^{2+} tối ưu. Vì vậy, có thể áp dụng để làm giàu kim loại trước khi thực hiện quá trình tách chiết. Hơn nữa, dù chưa đạt được như kỳ vọng về chiết tách chọn lọc Ni^{2+} và Co^{2+}, nhưng nghiên cứu vẫn khẳng định được tiềm năng to lớn của việc phát triển các chất chiết bán tổng hợp "xanh" từ phụ phẩm nông nghiệp.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài "Nghiên cứu tách chiết kim loại từ pin, ắc quy ion Liti đã qua sử dụng bằng alkyl salicylaldoxime tổng hợp từ phụ thải dầu hạt điều Việt Nam và tinh chế nguyên liệu sạch cho tái sản xuất pin, ắc quy ion Liti" mã số ĐTĐL.CN-67/22.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Li, L. Bao, L. Chen, C. Zha, J. Dong, N. Qi, et al., Accelerated aging of lithium-ion batteries: bridging battery aging analysis and operational lifetime prediction, Science Bulletin, vol. 68, 3055-3079, 2023/12/15/ 2023.
2. S. Jiang, J. Zhang, K. Diao, X. Liu, and Z. Ding, Research Advances in Solvent Extraction of Lithium: The Potential of Ionic Liquids, Advanced Functional Materials, vol. 35, p. 2423566, 2025/07/01 2025.
3. C. Liu, J. Lin, H. Cao, Y. Zhang, and Z. Sun, Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review, Journal of Cleaner Production, vol. 228, 801-813, 2019/08/10/ 2019.
4. K. C. Sole, The Evolution of Cobalt–Nickel Separation and Purification Technologies: Fifty Years of Solvent Extraction and Ion Exchange, in Extraction 2018, Cham, 2018, 1167-1191.
5. N. Koo, B. Kim, H.-I. Kim, and K. Kwon. (2024), Extraction Strategies from Black Alloy Leachate: A Comparative Study of Solvent Extractants. Batteries 10(7).
6. J. Lu, W. Li, G. W. Stevens, and K. A. Mumford, Multicomponent solvent extraction modelling of lithium, cobalt, nickel, and manganese from simulated black mass leachate, Separation and Purification Technology, vol. 335, p. 126181, 2024/05/05/ 2024.
7. Z.-H. Chen, L. Xu, C. Chen, Z.-B. Lv, M.-L. Fu, and B. Yuan, Separation of Co and Li from spent lithium-ion battery leachate using a synergistic extraction system based on Cyanex 272 and Cyphos IL 101, Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 13, p. 117922, 2025/10/01/ 2025.
8. A. J. Robertson, Di-2, 4, 4'-trimethylpentylphosphinic acid and its preparation, ed: Google Patents, 1983.
9. K. J. Moody, P. M. Grant, and I. D. Hutcheon, Nuclear forensic analysis: CRC press, 2005.

10. C. A. Hochwalt, J. H. Lum, J. E. Malowan, and C. P. Dyer, Alkyl Esters of Phosphoric Acid, Industrial & Engineering Chemistry, vol. 34, pp. 20-25, 1942/01/01 1942.
11. L. Zervas and I. Dilaris, Dealkylation and Debenzylation of Triesters of Phosphoric Acid. Phosphorylation of Hydroxy and Amino Compounds, Journal of the American Chemical Society, vol. 77, pp. 5354-5357, 1955/10/01 1955.
12. Y. Vijaya, S. R. Popuri, V. M. Boddu, and A. Krishnaiah, Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption, Carbohydrate Polymers, vol. 72, pp. 261-271, 2008/05/05/ 2008.
13. N. R. Nicomel, L. Otero-Gonzalez, K. Folens, B. Mees, T. Hennebel, and G. Du Laing, Selective and enhanced nickel adsorption from sulfate- and calcium-rich solutions using chitosan, Separation and Purification Technology, vol. 276, p. 119283, 2021/12/01/ 2021.
14. N. R. Nicomel, L. Otero-Gonzalez, A. Williamson, Y. S. Ok, P. Van Der Voort, T. Hennebel, et al., Selective copper recovery from ammoniacal waste streams using a systematic biosorption process, Chemosphere, vol. 286, p. 131935, 2022/01/01/ 2022.
15. A. Saidi, R. El Khawaja, and D. C. Boffito, A Review of Traditional and Intensified Hydrometallurgy Techniques to Remove Chromium and Vanadium from Solid Industrial Waste, ACS Engineering Au, vol. 4, 49-70, 2024/02/21 2024.
16. V. T. Nguyen, S. Riaño, and K. Binnemans, Separation of precious metals by split-anion extraction using water-saturated ionic liquids, Green Chemistry, vol. 22, 8375-8388, 2020.
17. A. S. Hoang, T. H. Tran, H. N. Nguyen, H. S. Vu, T. P. Vo, C. Phan, et al., Synthesis of oxime from a renewable resource for metal extraction, Korean Journal of Chemical Engineering, vol. 32, 1598-1605, 2015/08/01 2015.
18. C. M. Phan, S. A. Hoang, S. H. Vu, H. M. Nguyen, C. V. Nguyen, A. E. Hyde, et al., Application of a cashew-based oxime in extracting Ni, Mn and Co from aqueous solution, Chemical and Biological Technologies in Agriculture, vol. 8, p. 37, 2021/07/22 2021.
19. C. V. Nguyen, C. M. Phan, S. A. Hoang, and S.-i. Yusa. (2023, Comparison between Cashew-Based and Petrochemical Hydroxyoximes: Insights from Molecular Simulations. Molecules 28(9).
20. P. Yudaev and E. Chistyakov. (2022, Chelating Extractants for Metals. Metals 12(8).

DOI: 10.15625/vap.2025.0175

Nghiên cứu đặc trưng cấu trúc - tính chất và chế tạo cao su mặt lốp sử dụng chất độn lai nano silica- graphene oxide

Đặng Việt Hưng[1], Nguyễn Thị Gấm[1,2], Ngô Đại Quang[2], Bùi Chương[1], Nguyễn Quang Hào[3]

[1]Hanoi University of Science and Technology, Ha Noi, Viet Nam

[2]Viện Đổi mới sáng tạo và công nghệ LEFASO

[3]Công ty Cổ phần cao su Sao Vàng

Email: *hung.dangviet@hust.edu.vn*

1. TỔNG QUAN

Theo Tổ chức Nghiên cứu Cao su Quốc tế (IRSG), tổng nhu cầu tiêu thụ cao su tổng hợp thế giới đã đạt 29,1 triệu tấn vào năm 2015 và 30,3 triệu tấn vào năm 2016. Sự tăng trưởng này được thúc đẩy bởi nhu cầu tiêu thụ các sản phẩm cao su trên toàn cầu (dự báo tăng 6,6%/năm, đạt 158 tỷ USD) trong bối cảnh kinh tế thế giới được cải thiện. Săm lốp là phân khúc tiêu thụ cao su tổng hợp lớn nhất (trên 50%) và xu hướng này được dự báo sẽ tiếp tục. Nhu cầu lốp xe thế giới cũng được dự báo tăng trung bình 4,3%/năm (đạt 2,9 tỷ chiếc vào năm 2017) và 7,9%/năm về giá trị (đạt 281 tỷ USD).

Theo dự báo của Transparency, năm 2023, thị trường cao su tổng hợp toàn cầu đạt 45 tỷ USD, với tốc độ tăng trưởng bình quân 5,1% trong giai đoạn 2015-2023. Tại Việt Nam, dự báo từ Bộ Công Thương chỉ ra rằng mức tiêu dùng ô tô sẽ tiếp tục tăng mạnh, đặc biệt khi nhiều Hiệp định Thương mại Tự do (FTA) có hiệu lực. Cụ thể, nhu cầu ô tô của Việt Nam vào năm 2025 dự kiến đạt khoảng 800.000 - 900.000 xe và đến năm 2030 sẽ tăng lên 1,5 - 1,8 triệu chiếc. Các quy định về tăng tỷ trọng xe sản xuất, lắp ráp trong nước sẽ tạo dư địa tăng trưởng cho tiêu thụ săm lốp nội địa. Trong bối cảnh đó, doanh số lốp xe ô tô, đặc biệt là lốp radial, được dự báo sẽ có mức tăng trưởng đáng kể [1].

Sự tăng trưởng của thị trường đặt ra cho ngành công nghiệp lốp xe những yêu cầu ngày càng cao về hiệu suất vận hành, độ bền cơ học, khả năng kháng mài mòn, độ bám đường và tính thân thiện với môi trường. Để đáp ứng các yêu cầu đó, việc cải tiến vật liệu cao su mặt lốp bằng cách sử dụng các chất độn tiên tiến đã trở thành hướng nghiên cứu trọng tâm.

Cao su mặt lốp là lớp ngoài cùng của lốp xe, chịu tác động trực tiếp từ ma sát, tải trọng và môi trường. Vật liệu nền polyme thường là blend giữa cao su tự nhiên (NR) và cao su tổng hợp. NR thể hiện độ đàn hồi [2] và dẻo dai, nhưng có hạn chế về khả năng chịu nhiệt và kháng mài mòn; do đó, việc pha trộn với cao su tổng hợp để tối ưu hóa tính năng là giải pháp ứng dụng phổ biến trong lốp xe [3-7].

Trong nhiều năm, một số lượng lớn các loại chất độn gia cường đã được nghiên cứu phát triển nhằm nâng cao các tính chất vật liệu. Trong ngành công nghiệp lốp xe, than đen (carbon black) và silica là hai chất độn hàng đầu. Than đen, chất độn gốc dầu mỏ, thường được sử dụng làm chất gia cường trong công thức mặt lốp với tỷ lệ 40 đến 60 phr. Kể từ bằng sáng chế của Michelin vào năm 1992, đã có sự quan tâm đáng kể trong việc thay thế than đen bằng silica làm chất độn cho lốp xe du lịch. Lực cản lăn là yếu tố quan trọng trong ngành công nghiệp lốp xe, đặc trưng cho lượng năng lượng mà lốp xe hấp thụ khi quay và lệch hướng. Lực cản lăn càng thấp, lượng nhiên liệu tiêu thụ càng ít. So với than đen, việc sử dụng silica có thể làm giảm lực cản lăn tới 20%.

Tuy nhiên, việc ứng dụng silica gặp nhiều thách thức đáng kể. Sự hiện diện của các nhóm hydroxyl trên bề mặt silica gây ra hiện tượng tự kết tụ (agglomeration) mạnh thông qua liên kết hydro [8]. Hơn nữa, silica phân cực không tương thích với nền cao su không phân cực (như NR), dẫn đến sự gia tăng tương tác chất

độn - chất độn và gây kết tụ trong nền cao su khi hàm lượng chất độn tăng [9]. Hiện nay, các loại tác nhân liên kết silan khác nhau thường được sử dụng để ngăn ngừa sự tự kết tụ silica-silica.

Gần đây, Graphene oxide (GO) được coi là chất độn nano đầy triển vọng cho cao su nanocomposite nhờ các đặc tính cơ học, nhiệt và điện vượt trội của chúng. Việc bổ sung GO vào cao su đã cho thấy tiềm năng đáng kể trong việc cải thiện độ bền cơ học. Một số nghiên cứu cũng đã khám phá hệ chất độn lai silica-graphene oxide nhằm giảm sự tự kết tụ của các hạt silica; hệ này cũng được nghiên cứu cho các ứng dụng khác nhau như lớp phủ, đặc tính phản ứng điện, lọc nước và pin nhiên liệu.

Hiện nay, vật liệu nanocomposite được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp để thay thế các chất độn truyền thống, vì các chất độn ở kích thước nano có khả năng cải thiện rõ rệt các đặc tính cơ học và nhiệt của vật liệu. Do đó, nghiên cứu này xác định các đặc trưng và tính chất các hạt nano có cấu trúc lai của nano silica và graphene oxide (GO/NS) như một chất gia cường. Vật liệu được chế tạo thông qua phương pháp trộn latex, với mục tiêu mang lại khả năng phân tán tối ưu trong nền cao su, đồng thời ngăn ngừa hiệu quả sự tự kết tụ silica-silica.

2. THÍ NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu

- Nano silica (silica fumed S5505) Merck (Đức) với diện tích bề mặt riêng 370–420 m^2/g.

- Graphen oxit huyền phù.

- BTP (Bán thành phẩm cao su mặt lốp thương mại: blend của cao su NR và cao su tổng hợp theo đơn pha chế của nhà máy Cao su Sao Vàng).

- Chất xúc tiến TBBS (N-tertbutyl-2-beothiazolsunfenamit) (Trung Quốc).

- Lưu huỳnh (Trung Quốc).

- HA latex Việt Nam. Tổng hàm lượng chất rắn % (m/m), không nhỏ hơn: 61; 2. Hàm lượng cao su khô % (m/m), không nhỏ hơn: 60.0; 4. Độ kiềm (NH3), % (n/m), tính theo khối lượng latex cô đặc không lớn hơn: 0,29.

2.2. Chuẩn bị vật liệu composite

Bảng 1. Đơn phối liệu cao su

Thành phần	**Mẫu đối chứng (BTP)**	**Mẫu TT (BTP/Si+GO)**	**Mẫu MB (BTP/SiGOMB)**
Cao su BTP	100	100	93
Cao su trong MB	0	0	7
TỔNG CAO SU	100	100	100
Silica (thêm trực tiếp)	-	6	-
GO (thêm trực tiếp)	-	1	-
Silica (từ MB)	-	-	6
GO (từ MB)	-	-	1
TỔNG CHẤT ĐỘN (Si+GO)	-	**7**	**7**
Lưu huỳnh (S)	1,23	1,23	1,23
Xúc tiến (TBBS)	0,76	0,76	0,76

- Quy trình chuẩn bị hệ chất độn lai Si/GO (masterbatch-MB): Bột silica được đem khuấy trong GO huyền phù ở nhiệt độ thường và khuấy trong 2 h. Sau khi khuấy tiếp tục cho latex cho vào khuấy tiếp 30 phút. Cuối cùng đổ hỗn hợp vào đĩa petri rồi đem sấy trong tủ sấy 2h ở 100 ºC.

- Quy trình trộn hợp cao su: Hỗn hợp được sơ luyện trên máy trộn kín Baopin (Trung Quốc). Đầu tiên trộn hợp MB ở 50 ºC (tốc độ 18 vòng/phút). Sau đó cao su BTP được đưa vào trộn cùng, cuối cùng thêm chất xúc tiến TBBS và S. Sử dụng đơn phối trộn ở Bảng 1.

2.3. Phương pháp xác định tính chất, đặc trưng

Đặc trưng GO: Phân tích nhiệt khối lương TGA/ DSC-I XP1. Môi trường đo khí N_2, tốc độ gia nhiệt 10 ^oC/phút. (Viện Ứng dụng Công nghệ Thông tin và Môi trường), phổ hồng ngoại FTIR- Thiết bị Jasco 6300 (Viện Ứng dụng Công nghệ Thông tin và Môi trường), Phân tích GO được đo bởi phổ Raman – Thiết bị Horiba scientific (Viện Khoa học vật liệu- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam). Đánh giá mức độ phân tán: Phân tích hình thái SEM –S-4800 IMS-NKL, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam. Đánh giá tính chất của vật liệu cao su: thử nghiệm kéo được thực hiện thiết bị đo cơ lý vạn năng Instron 5550, với tốc độ kéo 500mm/phút, theo TCVN 4509:2020 (ĐHBKHN), mài mòn trống quay theo tiêu chuẩn DIN (Đại học Bách khoa Hà Nội).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá đặc trưng hình thái vật liệu bằng SEM

Phân tích hình thái học cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) được thực hiện nhằm khảo sát đặc trưng của các vật liệu độn ban đầu (GO và nano silica) và đánh giá hiệu quả của quá trình chế tạo masterbatch (MB) Si/GO; đồng thời nghiên cứu sự phân tán của masterbatch này trong nền cao su tự nhiên (NR RSS 3L) ở các tỷ lệ phối trộn khác nhau. Kết quả được trình bày trên Hình 1.

Phân tích vật liệu thành phần và Masterbatch (MB):

Trên hình 1a (Graphene Oxide): Cho thấy hình thái đặc trưng của Graphene Oxide (GO) với cấu trúc dạng tấm mỏng, xếp lớp. Điều này xác nhận sự bóc tách (exfoliation) thành công của các lớp graphit trong quá trình tổng hợp, tạo ra diện tích bề mặt riêng lớn, yếu tố quan trọng trong việc gia cường cho cao su.

Hình 1b (Nano Silica): Nano silica thể hiện xu hướng tự kết tụ (agglomeration) mạnh, tạo thành các cụm lớn, không đồng đều, mặc dù kích thước hạt cơ bản dao động trong khoảng 20-50 nm. Hiện tượng này là do liên kết hydro mạnh giữa các nhóm silanol (Si-OH) ưa nước trên bề mặt các hạt silica.

Hình 1c (Masterbatch Si/GO): Cấu trúc của masterbatch Si/GO cho thấy cải thiện vượt trội so với silica nguyên bản. Các hạt chất độn (hạt silica được bao bọc hoặc xen kẽ bởi các tấm GO) có dạng cầu và phân bố đồng đều hơn đáng kể, với kích thước trong khoảng 30-90 nm. Điều quan trọng là đã hạn chế việc kết tụ các silica lớn. Kết quả này chứng minh phương pháp chế tạo masterbatch đã thể hiện tính hiệu quả trong việc phá vỡ các cụm silica ban đầu. Graphene Oxide có thể đã đóng vai trò như vách ngăn hiệu quả, ngăn cản sự tái kết tụ của các hạt nano silica, đồng thời có sự kết tụ của các hạt silica lên bề mặt lớp graphen, tạo thành mạng lưới liên kết chất độn bền vững giúp tăng cường cao su. Đồng thời, có thể quan sát thấy sự bám dính của các hạt silica lên bề mặt tấm graphene, điều đó góp phần hình thành mạng lưới liên kết chất độn bền vững, hứa hẹn khả năng tăng cường hiệu quả cho nền cao su.

Khảo sát sự phân tán của Masterbatch trong nền cao su:

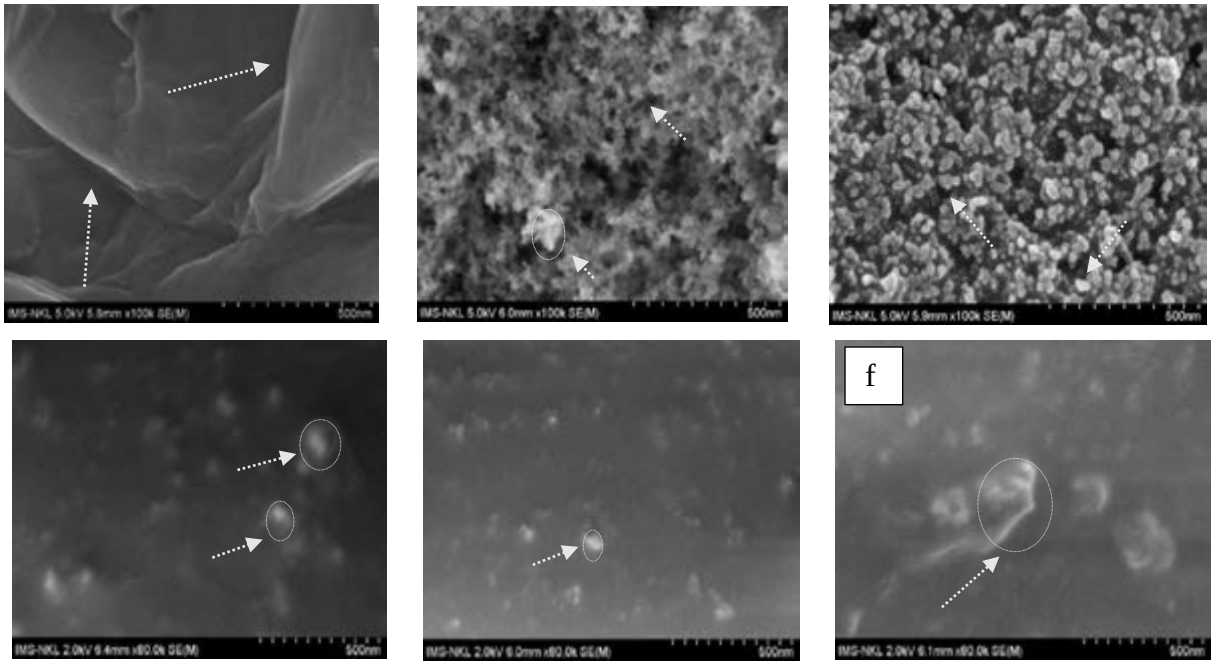
Khả năng phân tán của masterbatch Si/GO trong nền cao su NR (RSS) được khảo sát ở ba tỷ lệ phối trộn.

Hình 1d (Tỷ lệ NR/MB = 7/3): Ở hàm lượng masterbatch thấp, các hạt chất độn phân tán tương đối tốt trên nền cao su. Tuy nhiên, vẫn có thể quan sát thấy sự tồn tại của một số kết tụ nhỏ, cho thấy sự phân tán chưa đạt mức độ tốt nhất.

Hình 1f (Tỷ lệ NR/MB = 3/7): Khi tăng mạnh hàm lượng masterbatch lên, chất lượng phân tán suy giảm rõ rệt. Ảnh SEM cho thấy sự xuất hiện của các cụm kết tụ lớn, phân bố kém đồng đều. Tại hàm lượng chất độn cao, tương tác giữa các hạt chất độn (filler-filler interaction) chiếm ưu thế so với tương tác giữa chất độn và polyme (filler-polymer interaction). Lực cắt, xé, đảo trộn trong quá trình hỗn luyện không đủ để vượt

qua ái lực kết tụ của các hạt MB khi chúng ở khoảng cách quá gần nhau, làm khó phân tán MB trong nền cao su.

Hình 1e (Tỷ lệ NR/MB = 5/5): Kết quả phân tán tốt nhất được quan sát ở tỷ lệ 50/50. Ở tỷ lệ này, hệ thống đạt được sự cân bằng về phân tán. Ảnh SEM cho thấy mạng lưới chất độn được phân bố rất mịn và đồng đều, các hạt tồn tại dưới dạng các tập hợp nhỏ và gần như không xuất hiện các kết tụ lớn. Sự phân tán đồng đều này cho thấy khả năng tương hợp tốt giữa masterbatch Si/GO và nền cao su. Cấu trúc phân tán đồng đều và mịn này là tiền đề quan trọng cho viêc cải thiện tính chất cơ lý của vật liệu nancomposite.



Hình 1. a) Hình ảnh SEM của GO, b) Hình ảnh SEM của nano Silica, c) Hình ảnh SEM của masterbatch (MB), d) Hình ảnh SEM của NR/MB tỷ lệ 7/3, e) Hình ảnh SEM của NR/MB tỷ lệ 5/5, f) Hình ảnh SEM của NR/MB tỷ lệ 3/7.

3.2. Đánh giá đặc trưng vật liệu bằng TGA và FTIR

Để hiểu rõ về sự ổn định nhiệt và cấu trúc hóa học của các vật liệu thành phần, các phép phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) (Hình 2a-b) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) (Hình 2c) đã được tiến hành để đánh giá đặc trưng của GO, nano silica và masterbatch (MB).

3.2.1. Phân tích ổn định nhiệt (TGA)

Giản đồ TGA của GO cho thấy đặc tính phân hủy nhiệt nhiều giai đoạn, điển hình cho vật liệu này [Tham khảo 1: TGA of GO]. Giai đoạn 1 (< 150 °C): Giảm khối lượng khoảng 15%, chủ yếu do sự bay hơi của các hợp chất thấp phân tử như nước hấp phụ vật lý trên bề mặt và xen kẽ giữa các lớp GO. Giai đoạn 2 (150 – 300 °C): Đây là giai đoạn giảm khối lượng mạnh nhất (khoảng 30%), tương ứng với sự phân hủy nhiệt của các nhóm chức chứa oxy kém bền (như -OH, -COOH, C=O). Quá trình này giải phóng CO, CO_2, và H_2O.

Giai đoạn 3 (300 – 500 °C): Tốc độ giảm khối lượng chậm lại, được cho là sự phân hủy của các nhóm chức bền nhiệt hơn (như C-O-C ether). Giai đoạn 4 (> 500 °C): Sự phân hủy (cracking) của khung carbon, cấu trúc cơ bản của GO.

Kết luận (GO): Sự sụt giảm khối lượng đáng kể ở nhiệt độ tương đối thấp (< 300 °C) khẳng định vật liệu GO được tổng hợp có mức độ oxy hóa cao, chứa hàm lượng lớn các nhóm chức không ổn định.

Giản đồ TGA của masterbatch cho thấy đặc trưng nhiệt hoàn toàn khác và ổn định nhiệt hơn rõ rệt so với GO ở dải nhiệt độ thấp. Điều đáng chú ý nhất là sự vắng mặt của giai đoạn giảm khối lượng mạnh (150 - 300°C) vốn là đặc trưng của GO. Thay vào đó, vật liệu MB chỉ bắt đầu phân hủy mạnh ở nhiệt độ trên 300 °C.

Sự biến mất của vùng phân hủy 150 - 300 °C cho thấy các nhóm chức kém bền của GO đã bị biến đổi.

Điều này rất có thể đã xảy ra trong quá trình chế tạo masterbatch đã xảy ra tương tác hóa học với các thành phần khác trong hỗn hợp cao su.

Giai đoạn phân hủy chính bắt đầu sau 300 °C có thể được quy cho sự phân hủy đồng thời của nền polymer và phần khung carbon còn lại của GO đã bị khử. Phần khối lượng còn lại ở 800 °C (không bị phân hủy) chủ yếu là nano silica bởi vì đó là vật liệu vô cơ rất bền nhiệt ở nhiệt độ này.

3.2.2. Phân tích cấu trúc hóa học (FTIR)

Phổ FTIR (Hình 2c) được sử dụng để xác nhận cấu trúc hóa học và sự tương tác giữa các thành phần.

Nano Silica (Đường màu xanh): Phổ cho thấy các dải hấp thụ đặc trưng của silica vô định hình [Tham khảo: FTIR of Silica], bao gồm dải hấp thụ mạnh và rộng tại 1080 cm^{-1} (tương ứng với dao động kéo giãn bất đối xứng của liên kết Si-O-Si), cùng với các pic ở 800 cm^{-1} (kéo giãn đối xứng Si-O) và 470 cm^{-1} (dao động uốn Si-O). Vùng dải rộng, cường độ thấp ở ~3400 cm^{-1} và pic yếu ở ~1630 cm^{-1} (dao động uốn cong H-O-H), cho thấy sự hiện diện của các nhóm silanol bề mặt (Si-OH) và nước hấp phụ.

Graphene Oxide (GO) (Đường màu đen): Phổ GO thể hiện đầy đủ các nhóm chức oxy hóa, bao gồm dải rộng ở ~3400 cm^{-1} (dao động kéo giãn O-H của các nhóm hydroxyl và carboxyl). Pic nhọn, rõ rệt tại ~1720 cm^{-1}, đặc trưng của dao động kéo giãn C=O từ các nhóm carboxyl (-COOH) hoặc carbonyl; Pic tại ~1620 cm^{-1}, thường được quy cho dao động của các liên kết C=C trong vòng thơm và/hoặc dao động uốn của nước; vùng hấp thụ "vân tay" phức tạp trong khoảng 1050-1250 cm^{-1}, tương ứng với các dao động kéo giãn của liên kết C-O (epoxy) và C-O-C (ether).

Masterbatch (MB) (Đường màu xám): Phổ hồng ngoại của masterbatch thể hiện đầy đủ các đặc trưng của cả ba thành phần: Sự hiện diện của các pic 1080 cm^{-1}và 470 cm^{-1} xác nhận sự tồn tại của nano silica. Sự xuất hiện của các dải hấp thụ tại 2900–2950 cm^{-1} là đặc trưng của nền cao su: đây chính là dao động kéo giãn C-H của các nhóm -CH_2- và -CH_3- trong mạch polymer (cao su). Pic tại 1620 cm^{-1} (C=C) vẫn còn, cho thấy khung carbon của GO vẫn tồn tại. Vùng 3400 cm^{-1} (kéo giãn O-H) trở nên rộng hơn, là sự đóng góp chồng chéo của nước hấp phụ, nhóm Si-OH (từ silica) và các nhóm -OH còn lại (từ GO/latex).

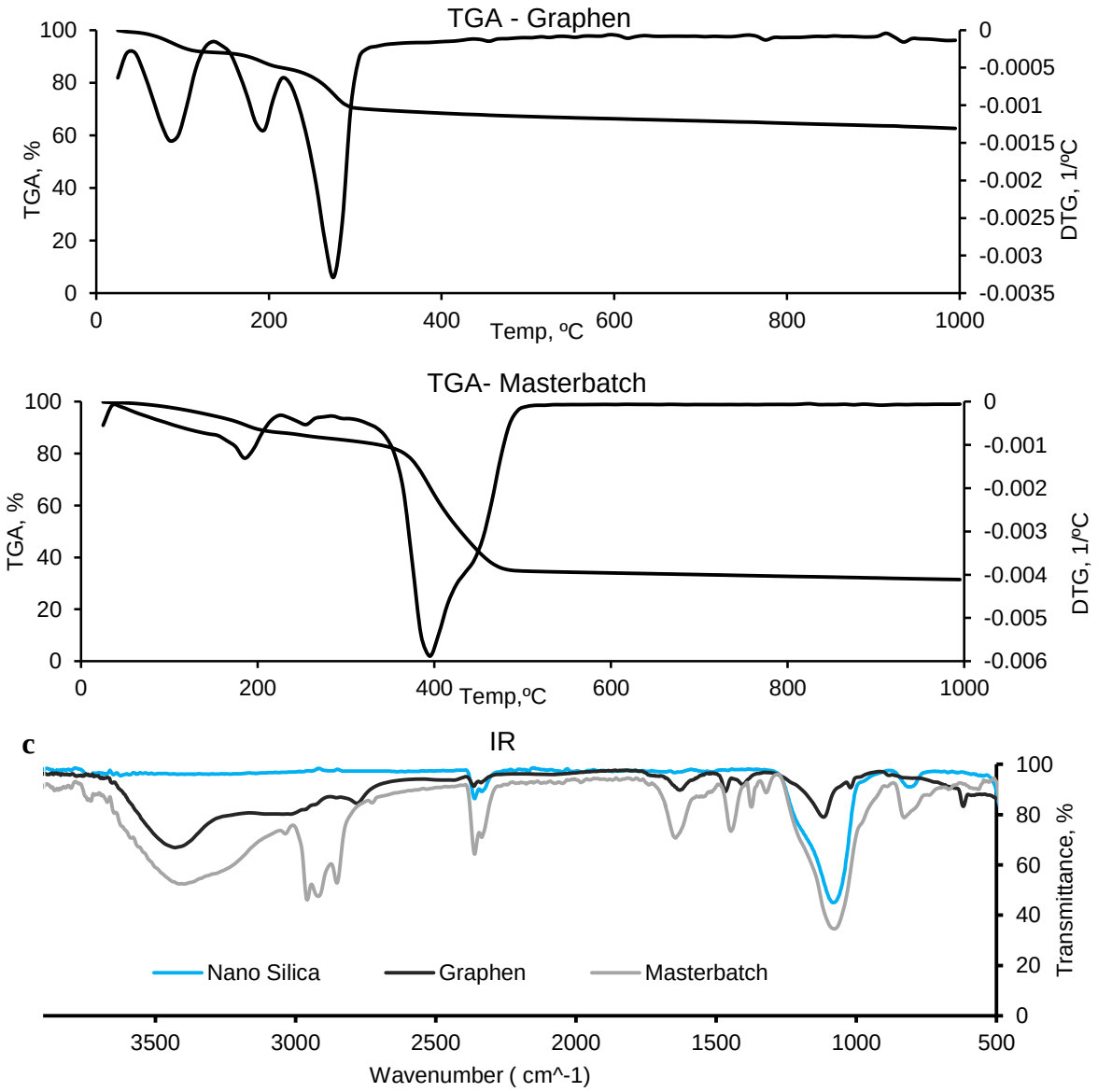
Tương tác của GO với các thành phần khác trong hỗn hợp được thể hiện qua sự biến mất hoặc suy giảm nghiêm trọng của pic C=O (~1720 cm^{-1}) vốn rất rõ nét của GO. Trong phổ masterbatch, vùng này (vốn là sự chồng chéo phức tạp của Si-O-Si và C-O-C) cho thấy sự thay đổi về hình dạng và cường độ so với các phổ thành phần riêng lẻ. Sự biến mất này không thể chỉ đơn thuần là do sự che lấp vật lý, mà còn là dấu hiệu cho thấy các nhóm carboxyl (-COOH) của GO đã tham gia vào phản ứng hóa học. Rất có khả năng đây là phản ứng ester hóa (hoặc ngưng tụ) với các nhóm silanol (Si-OH) trên bề mặt silica, tạo thành các liên kết Si-O-C(=O). Hơn nữa, vùng 1000-1300 cm^{-1} trong phổ masterbatch là sự chồng chéo của Si-O-Si (từ silica), C-O (từ GO) và C-O (từ cao su). Tuy nhiên, có thể thấy hình dạng của dải Si-O-Si bị thay đổi và mở rộng đáng kể so với phổ silica ban đầu. Điều này cho thấy các liên kết C-O-C của GO và Si-O-Si của silica không còn ở trạng thái độc lập mà đã có tương tác mạnh, có thể thông qua việc hình thành các cầu nối Si-O-C mới. Các tương tác này có thể bao gồm: Thứ nhất là liên kết hydro giữa các nhóm Si-OH (silica) và các nhóm chứa oxy (GO, polymer). Thứ hai là tương tác Si-O-C, có khả năng hình thành liên kết cộng hóa trị hoặc tương tác mạnh giữa bề mặt silica và GO hoặc cao su.

Phổ FTIR cho thấy bằng chứng về tương tác mạnh giữa Graphene Oxide và Nano Silica trong quá trình chế tạo. Sự tương tác này giúp liên kết các thành phần lại với nhau, hỗ trợ cho sự phân tán (như đã thấy trong SEM) và giải thích cho sự thay đổi về đặc tính ổn định nhiệt (như đã thấy trong TGA).

3.3. Đánh giá đặc trưng vật liệu bằng Raman

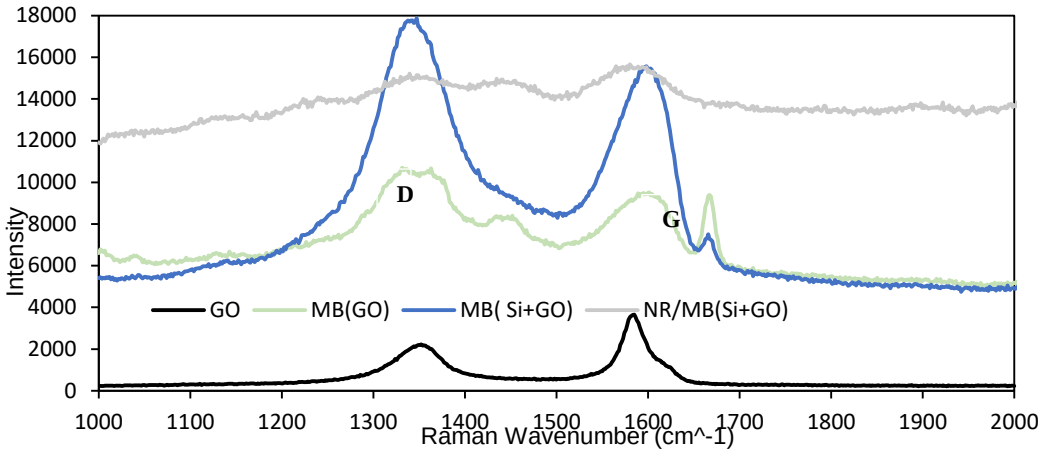
Phổ Raman là kỹ thuật quan trọng để phân tích các vật liệu carbon, cho phép khảo sát mức độ trật tự của cấu trúc graphit và xác định mức độ khuyết tật. Hình 3 biểu thị phổ Raman của các mẫu nghiên cứu. Các đỉnh đặc trưng và ý nghĩa của hai đỉnh chính của graphen: Đỉnh G (~1580 cm^{-1}) đặc trưng cho cấu trúc graphit, xuất phát từ dao động trong mặt phẳng của các nguyên tử carbon lai hóa sp^2 . Cường độ và độ sắc nét của đỉnh G biểu thị cho mức độ trật tự của mạng lưới graphit. Đây không phải là đỉnh khuyết tật. Đỉnh D (~1350 cm^{-1}) biểu thị sự mất trật tự (Disorder). Đây là đặc trưng của các vòng thơm, vốn bị cấm trong mạng lưới graphit hoàn hảo, nhưng xảy ra khi có sự phá vỡ đối xứng. Sự xuất hiện của đỉnh D cho thấy sự tồn tại của các khuyết tật cấu trúc như: cạnh biên, lỗ trống, hoặc quan trọng nhất là các nguyên tử carbon lai hóa sp^3 (như trong các nhóm chức oxy hóa). Do đó, tỷ lệ cường độ của đỉnh D so với đỉnh G (I_D/I_G) là thước đo bán định lượng tiêu chuẩn để đánh giá mức độ khuyết tật tổng thể trong vật liệu.

Mẫu GO (Đường màu đen): Quan sát: Mẫu GO nguyên bản cho thấy rõ cả hai đỉnh D và G. Tỷ lệ I_D/I_G > 1 (đỉnh D cao hơn đỉnh G, dù trong hình này đỉnh G nhọn hơn nhưng đỉnh D có diện tích lớn). Điều này là đặc trưng cho Graphene Oxide (GO). Quá trình oxy hóa mạnh đã phá vỡ cấu trúc sp^2 hoàn hảo của graphite, tạo ra lượng lớn các khuyết tật (carbon sp^3, nhóm chức oxy), dẫn đến tỷ lệ I_D/I_G cao.



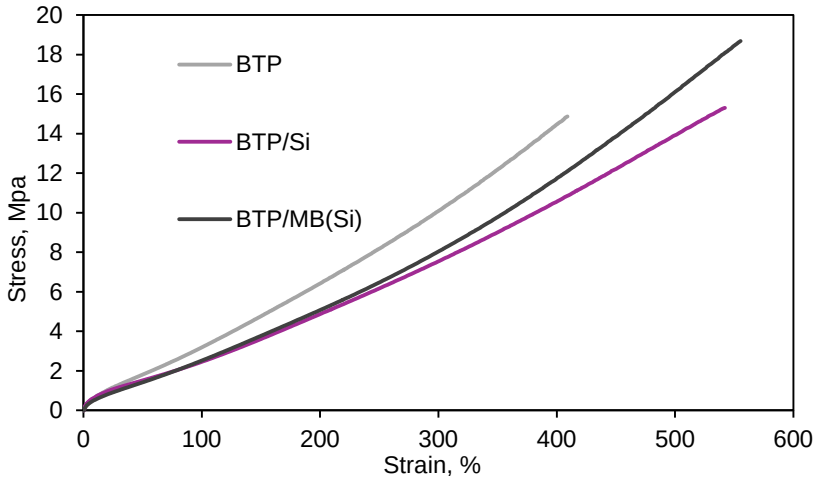
Hình 2. (a~b) Graphen và masterbatch được phân tích qua giản đồ TGA, (c~) Phổ IR của nano silica, graphen và masterbatch.

Mẫu MB(Si+GO) (Đường màu xanh lam): Đây là phổ đáng chú ý nhất. So với GO, cả hai đỉnh D và G đều trở nên rất rộng. Quan trọng hơn, cường độ của đỉnh D tăng lên đáng kể so với đỉnh G (tỷ lệ I_D/I_G tăng rõ rệt). Việc các đỉnh bị mở rộng cho thấy vật liệu trở nên vô định hình hơn (giảm kích thước các miền tinh thể sp^2). Việc tỷ lệ I_D/I_G tăng mạnh không có nghĩa là vật liệu phá vỡ mà cho biết quá trình chế tạo masterbatch đã làm thay đổi cấu trúc của GO. Sự gia tăng khuyết tật này hoàn toàn phù hợp với các kết quả của TGA và FTIR. Phân tích FTIR cho thấy khả năng hình thành liên kết hóa học (như Si-O-C) giữa silica và GO. Các liên kết này, về bản chất, chính là các vị trí "khuyết tật" (lai hóa sp^3) trên nền sp^2 của GO. Do đó, sự gia tăng tỷ lệ I_D/I_G trong mẫu masterbatch đã xác nhận sự tương tác hóa học mạnh và sự biến đổi cấu trúc của GO khi liên kết với nano silica, chứ không đơn thuần là hỗn hợp vật lý.



Hình 3. Phổ Raman của GO, MB(GO), MB(Si+GO), NR/MB(Si+GO)

Mẫu NR/MB(Si+GO) (Đường màu xám): Các đỉnh D và G bị tác động mạnh và mờ nhạt chứng tỏ nền cao su đã ảnh hưởng và che lấp rất lớn đến tín hiệu. Điều này có thể do hàm lượng GO trong mẫu lúc này rất thấp.



Hình 4. Khảo sát ảnh hưởng của masterbatch cao su đến tính chất cơ lý

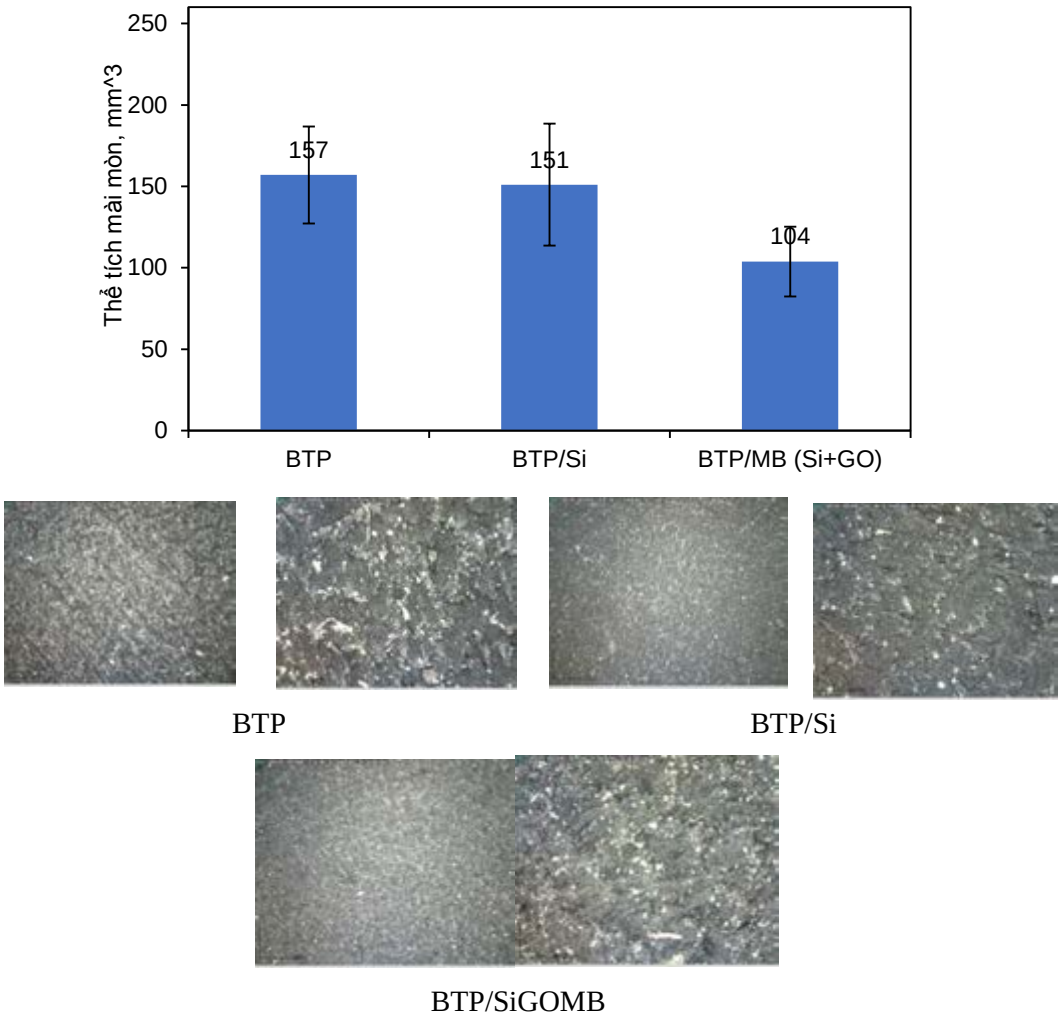
3.4. Ảnh hưởng của masterbatch Si-Go tới độ bền kéo

Các đường cong ứng suất-giãn dài trên Hình 4 được sử dụng để đánh giá hiệu quả gia cường của hệ chất độn nano Si-GO, cụ thể là so sánh ảnh hưởng của hai phương pháp phối trộn: trộn trực tiếp (BTP/Si) và trộn qua masterbatch (BTP/MB(Si)), so với mẫu đối chứng (BTP). Các chỉ tiêu cơ lý quan trọng được đánh giá là mô đun đàn hồi (độ cứng, thể hiện qua độ dốc ban đầu của đường cong), độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt.

Mẫu đối chứng (BTP - Đường màu xám): Mẫu này thể hiện độ cứng ban đầu (mô đun) tương đối cao, nhưng độ dẻo dai không lớn, bị đứt sớm ở độ giãn dài chỉ khoảng 420% và độ bền kéo đạt ~14.8 MPa. Mẫu trộn trực tiếp (BTP/Si - Đường màu tím): Khi hệ độn Si-GO được đưa trực tiếp vào cao su, kết quả cơ tính không được cải thiện. Mặc dù độ giãn dài tăng lên (~550%), nhưng độ bền kéo đứt (~15.2 MPa) gần như không thay đổi so với mẫu đối chứng. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với những gì đã phân tích trong ảnh SEM. Nano silica và GO có xu hướng tự kết tụ rất mạnh do tương tác liên kết hydro và ái lực bề mặt. Khi trộn trực tiếp, lực cắt trong quá trình luyện không đủ để phá vỡ và phân tán các hạt này ở cấp độ nano. Thay vì tạo ra mạng lưới gia cường, các cụm kết tụ lớn này hoạt động như những khuyết tật trong nền cao su. Khi vật liệu chịu kéo, ứng suất sẽ bị tập trung tại các điểm khuyết tật này, dẫn đến sự phá hủy sớm. Điều này lý giải tại sao độ bền kéo của vật liệu gần như không tăng. Mẫu trộn qua Masterbatch (BTP/MB(Si) - Đường màu đen): Đây là mẫu cho thấy sự cải

thiện vượt trội về mọi mặt. Độ bền kéo đứt đạt mức cao nhất, xấp xỉ 18.5 MPa (tăng ~25% so với mẫu đối chứng) và độ giãn dài khi đứt cũng cao nhất (~570%). Sự cải thiện về cơ tính này có thể thấy từ ảnh SEM: Quá trình chế tạo masterbatch đã phá vỡ hoàn toàn các tập hợp hạt silica, đạt được sự phân tán đồng đều ở cấp độ nano. Các hạt Si-GO được phân bố mịn trong toàn bộ thể tích cao su. Hơn nữa, từ phổ FTIR và Raman thấy rằng quá trình masterbatch đã tạo ra tương tác hóa học mạnh (liên kết Si-O-C) giữa bề mặt silica và các nhóm chức của Graphene Oxide. Do vậy, mẫu BTP/MB(Si) có các tính chất kéo cao nhất vì có sự gia cường tổng hợp. Tải trọng tác dụng lên vật liệu được truyền và phân phối một cách hiệu quả từ các mạch polymer mềm dẻo sang mạng lưới chất độn nano Si-GO cứng và liên kết chặt chẽ. Thay vì tập trung ứng suất tại điểm khuyết tật (như mẫu BTP/Si), tải trọng được phân bổ đều. Điều này cho phép vật liệu chống lại sự phá hủy tốt hơn, dẫn đến gia tăng đồng thời cả về độ bền và độ dẻo dai (diện tích dưới đường cong ứng suất giãn dài lớn hơn).

3.5. Khảo sát khả năng chịu mài mòn



Hình 5. Thể tích mài mòn và hình ảnh sau mài mòn

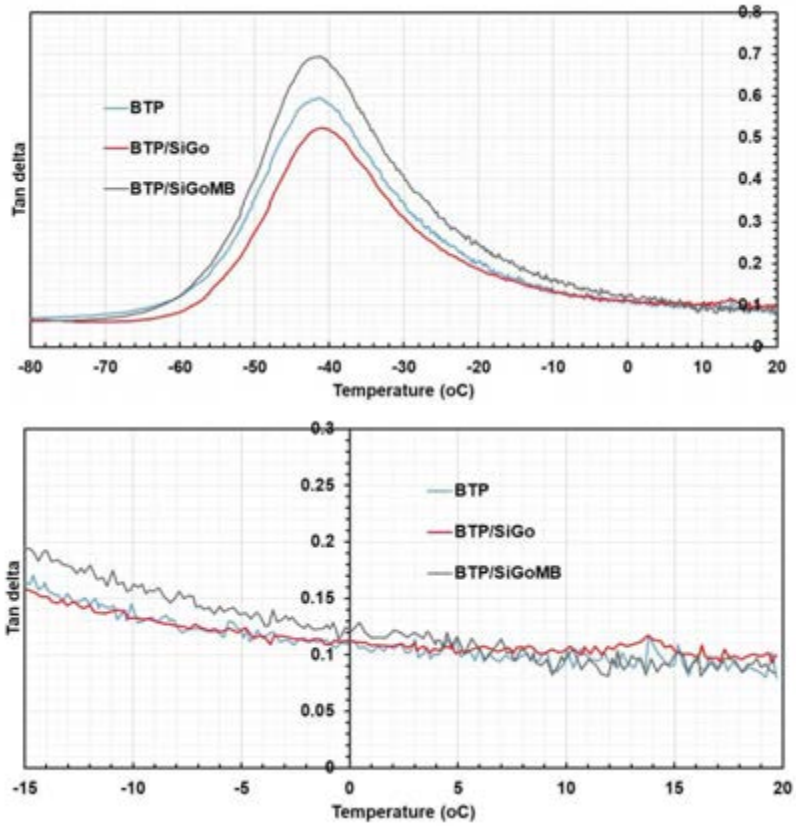
Khả năng kháng mài mòn là một trong những chỉ tiêu hiệu suất quan trọng nhất đối với vật liệu lốp xe. Chỉ tiêu này được đánh giá thông qua thể tích vật liệu mất đi sau thử nghiệm (DIN abrasion) và việc khảo sát hình thái bề mặt sau mài mòn (Hình 5).

Kết quả định phân tích định lượng thể tích mài mòn cho thấy: Mẫu BTP/SiGOMB (trộn qua masterbatch) thể hiện khả năng kháng mài mòn vượt trội nhất, với thể tích mất mát chỉ 104 mm^3. Giá trị này tương đương với việc cải thiện 34,4% (giảm 34,4% thể tích mài mòn) so với mẫu đối chứng BTP. Các mẫu BTP và BTP/Si (trộn trực tiếp) đều cho thấy thể tích mài mòn cao hơn đáng kể, thể hiện khả năng kháng mài mòn kém hơn.

Hình thái bề mặt sau mài mòn thể hiện rõ hơn đặc tính mài mòn của cao su. Mẫu BTP/Si: Bề mặt mẫu này (cũng như mẫu BTP) cho thấy các dấu hiệu phá hủy mạnh: các rãnh xước sâu, vết nứt gãy và các vùng vật liệu bị tách bóc. Điều này cũng có thể giải thích khi xem xét lại ảnh SEM và cơ tính. Các kết quả này khẳng định rằng việc trộn trực tiếp dẫn đến sự tự kết tụ của các hạt độn. Khi chịu lực ma sát cắt, các liên kết tại bề mặt chất độn–cao su bị yếu đi do sự kết tụ. Thay vì mài mòn đồng đều, vật liệu bị phá hủy theo cơ chế "bong tróc" các mảng vật liệu lớn bị bóc ra khỏi bề mặt, dẫn đến thể tích mất mát cao.

Mẫu BTP/SiGOMB: Bề mặt đồng đều hơn đáng kể, chỉ xuất hiện các vết xước nông và mịn. Xem xét kết hợp SEM, FTIR và Cơ tính có thể thấy: Khả năng kháng mài mòn tốt hơn này là kết quả tổng hợp của tất cả các ưu điểm cấu trúc mà phương pháp masterbatch mang lại. Hệ đạt được sự phân tán đồng đều Si-GO ở cấp độ nano. Ngoài ra còn có thể đã tạo ra tương tác hóa học mạnh giữa silica và GO, tạo ra hệ chất độn lai bền vững. Độ bền cơ lý cao hơn nhờ sự phân tán tốt và liên kết hóa học tạo ra mạng lưới gia cường cho nền cao su. Nhờ mạng lưới gia cường này, bề mặt chất độn–cao su trở nên bền hơn. Khi chịu ma sát, năng lượng mài mòn được hấp thụ và phân tán đều khắp nền vật liệu, thay vì bị tập trung tại các điểm yếu. Do đó, năng lượng cần lớn hơn nhiều để phá vỡ hệ cao su-chất độn. Điều này ngăn chặn sự hình thành và lan truyền của các vết nứt, dẫn đến bề mặt mòn đồng nhất và thể tích mất mát thấp nhất.

3.6. Phân tích Đặc tính Cơ nhiệt Động (DMA) – Đánh giá tính năng cao su mặt lốp



Hình 6. DMA của cao su theo các phương pháp trực tiếp và masterbatch

Phân tích DMA được thực hiện để khảo sát các đặc tính nhớt-đàn hồi của vật liệu. Khác với các phân tích cơ lý tĩnh, DMA cho phép dự đoán các đặc tính động lực học quan trọng của lốp xe, bao gồm độ bám đường và trở kháng lăn, thông qua việc phân tích hệ số tổn hao (Tan Delta) ở các dải nhiệt độ cụ thể.

Đồ thị Tan Delta trong dải nhiệt độ từ -80 °C đến 0 °C (Hình trên) cho thấy các thông tin về nhiệt độ chuyển thủy tinh (Tg) và tương tác chất độn-polymer. Nhiệt độ Tg: Đỉnh Tan Delta (tương ứng với Tg) của cả ba mẫu (BTP - đối chứng, SiGo - trộn trực tiếp, và BTP/SiGOMB - trộn masterbatch) đều nằm trong một dải hẹp, khoảng -45 °C đến -40 °C. Điều này cho thấy việc bổ sung chất độn hay thay đổi phương pháp trộn không làm thay đổi đáng kể nhiệt độ Tg của nền cao su.

Độ bám đường ướt (Wet Grip) – tại 0 °C (điều kiện tiêu chuẩn đánh giá độ bám đường ướt), giá trị Tan Delta của mẫu BTP/SiGOMB (masterbatch) là cao nhất, vượt qua cả mẫu nền (BTP) và mẫu trộn trực tiếp (SiGo). Tan Delta cao ở dải nhiệt độ này đồng nghĩa với khả năng tiêu tán năng lượng (ma sát) cao khi lốp tiếp xúc với mặt đường. Do đó, mẫu BTP/SiGOMB cho thấy khả năng bám đường ướt vượt trội, góp phần tăng tính an toàn khi vận hành. Trở kháng lăn (Rolling Resistance) từ – 15 °C đến 20 °C: Xuất hiện xu hướng trái ngược và rất lý tưởng khi nhiệt độ tăng lên. Trong vùng 15 °C đến 20 °C (gần với dải nhiệt độ hoạt động thông thường của lốp, liên quan đến trở kháng lăn), giá trị Tan Delta của mẫu BTP/SiGOMB lại giảm mạnh, xuống mức thấp hơn cả mẫu BTP và SiGo. Tan Delta thấp ở dải nhiệt độ này cho thấy vật liệu có tính đàn hồi cao hơn và ít bị tiêu hao năng lượng (ít sinh nhiệt) khi biến dạng. Điều này trực tiếp dẫn đến xu hướng giảm trở kháng lăn, giúp tiết kiệm nhiên liệu và giảm độ mài mòn. Điều này có thể được giải thích dựa trên sự phân tán đồng đều của silica và graphen là yếu tố quyết định đến các tính chất cơ lý và tối ưu hóa được sự cân bằng kỳ vọng của lốp xe: vừa bám đường tốt ở nhiệt độ thấp (Tan Delta cao tại 0 °C) vừa tiết kiệm nhiên liệu ở nhiệt độ cao (Tan Delta thấp tại > 15 °C).

6. Kết luận

Phương pháp chế tạo masterbatch là phương pháp giúp phân tán hệ chất độn lai nano silica-graphene oxide (Si-GO) trong vật liệu cao su. Phương pháp masterbatch (MB) đã giúp phân tán các hạt nano đồng đều và phá vỡ tập hợp hạt silica đến kích thước khoảng 30nm. Kết quả phổ FTIR, Raman, TGA cho thấy quá trình chế tạo MB không đơn thuần là sự trộn lẫn vật lý. Đã xuất hiện tương tác hóa học mạnh (rất có thể là sự hình thành liên kết Si-O-C) giữa bề mặt silica và các nhóm chức của Graphene Oxide. Phân tích Raman (tỷ lệ I_D/I_G tăng) cũng xác nhận cấu trúc GO đã bị biến đổi do tương tác này.

Sự kết hợp của khả năng phân tán và hình thành tương tác mạnh trên bề mặt đã tạo ra mạng lưới gia cường đồng nhất và mạnh trong nền cao su. Điều này đã cải thiện tính chất vĩmô của vật liệu. Về cơ lý tĩnh: Mẫu BTP/SiGOMB thể hiện độ bền kéo tăng mạnh (đạt ~18,5 MPa) và khả năng kháng mài mòn cao, thể tích mất mát giảm 34.4% so với mẫu đối chứng. Về cơ học động: Phân tích DMA khẳng định hiệu quả gia cường thông qua việc Mô đun đàn hồi (E') tăng mạnh. Đồng thời, đỉnh E" rộng hơn, đỉnh Tan Delta thấp hơn xác nhận sự tương tác mạnh mẽ tại bề mặt chất độn-polymer.

Như vậy, vật liệu cao su nancomposite /Si-GO chế tạo qua phương pháp masterbatch đã cải thiện các đặc trưng quan trọng của lốp xe. Cải thiện độ bền cơ học và khả năng chống mài mòn cao, đồng thời các đặc tính cơ học động (E' cao, Tan Delta thay đổi) để giảm trở kháng lăn (tiết kiệm nhiên liệu) và cải thiện độ bám đường, mở ra hướng phát triển lốp xe có tính năng cao hơn.

Lời cảm ơn. Tác giả xin chân thành cảm ơn đề tài mã số ĐTKHCN.036/25 đã tài trợ thực hiện và Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã hỗ trợ thiết bị và điều kiện nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. VIRAC. Thực trạng ngành sản xuất lốp Việt Nam.
2. Medhekar NV, Ramasubramaniam A, Ruoff RS, Shenoy VB. Hydrogen bond net works in graphene oxide composite paper: structure and mechanical properties. ACS Nano 2010:4(4):2300–6.
3. Hakimi, N.M.F.; Lee, S.H.; Lum, W.C.; Mohamad, S.F.; OsmanAlEdrus, S.S.; Park, B.-D.; Azmi, A. Surface Modified Nanocellulose and Its Reinforcement in Natural Rubber Matrix Nanocomposites: A Review. Polymer 2021, 13, 3241.
4. Chen, L.; Yu, G.; Zhuang, T.; Pang, X. Reinforcing Effects of Carbon Nanotubes on Graphene/Trans-1,4-Polyisoprene/Natural Rubber Composites. J. Polym. Res. 2022, 29, 387.
5. Lima, M.A.; Loureiro, B.V.; Da Cunha Ribeiro, D.; Barbosa, J.P.; De Oliveira Dos Santos, M.; Morbach Dixini, P.V.; Siqueira, R.D.N. Optimized Sulfur Curing of Pulse-Damping Rubber Tubes. Mater. Chem. Phys. 2024, 319, 129369.
6. Hosseinmardi, A.; Amiralian, N.; Martin, D.J.; Annamalai, P.K. Achieving Ultra-Tear Resistant High-Performance Natural Rubber Nanocomposite via Bio-Inspired Lignocellulosic Compatibilization. Ind. Crop. Prod. 2024, 207, 117729.

7. Haixiang Jia, Xiaohe Miao, Zhiyi Zhang. Building Chemical Interface Layers in Functionalized Graphene Oxide/Rubber Composites to Achieve Enhanced Mechanical Properties and Thermal Control Capability of Tires. Polymers 2024, 16, 2234.
8. Velayudhan Prajitha, Keloth Paduvilan Jibin, V. K. Abitha, Krishnageham Sidharthan Sisanth, Miroslav Huskic, A. P. Meera, Advancing mechanical performance in sustainable engineering: Synergistic effects of graphene oxide/nano-silica hybrid nanofiller via latex coagulation in natural rubber composites, Polymer Composites **45** (7) 5980-5991. DOI: https://doi.org/10.1002/pc.28174
9. Lan Cao, Tridib K. Sinha, Lei Tao, Huan Li, Chengzhong Zong, Jin Kuk Kim, Synergistic reinforcement of silanized silica-graphene oxide hybrid in natural rubber for tire-tread fabrication: A latex based facile approach, Composites Part B: Engineering, **161**, 15 March 2019, pp. 667-676. DOI: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.024

Study on Structure-Property Characteristics and Preparation of Tire Tread Rubber using Nano Silica-Graphene Oxide Hybrid Filler

Abstract. This study presents the fabrication and investigation of the structural characteristics and properties of tire tread rubber using a hybrid filler system of nano silica-graphene oxide (Silica-GO). The filler system was dispersed into the rubber using two main methods: latex mixing and melt mixing. Structural morphology analysis by scanning electron microscopy (SEM) confirmed that the Silica-GO filler particles were uniformly dispersed in the rubber matrix, with an average particle size of about 30 nm. Thermogravimetric analysis (TGA) also presented the good thermal stability of the rubber nanocomposite material. Regarding mechanical properties, when using the Silica-GO masterbatch at a content of about 7 phr, the material's tensile strength increased from 14 MPa (control tire tread sample) to 18 MPa. Most notably, abrasion loss decreased by up to 30% compared to the control tire tread sample, demonstrating a significant improvement that is difficult to achieve with precipitated silica. Dynamic mechanical analysis (DMA) showed a higher Tanδ (tan delta) value in the low-temperature range, indicating improved tire grip. Conversely, in the higher temperature range, the Tanδ value was lower, signifying a trend of reduced rolling resistance, thereby helping to reduce wear and fuel consumption. These results demonstrate that reinforcement with the nano Silica-GO filler significantly improves both the static mechanical and dynamic mechanical properties of the tire tread rubber. This material has shown potential for application in the production of green tires with high performance and durability.

Keywords: Tire tread rubber, Abrasion resistance, silica-graphene oxide, dynamic mechanical properties.

DOI: 10.15625/vap.2025.0176

Nghiên cứu tách pectin từ vỏ sầu riêng bằng quy trình xanh và ứng dụng làm chất tạo đặc

Nguyễn Xuân Tân, Nguyễn Thị Xuân Anh, Nguyễn Duy Tùng Dương, Trương Thị Mỹ Duyên, Phan Thị Tuyết Mai*

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, số 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

*Email: *phanthituyetmai@hus.edu.vn*

1. MỞ ĐẦU

Pectin là một polysaccharide tự nhiên gồm chuỗi axit α-(1-4)-D-galacturonic, phân bố chủ yếu trong mô mềm của các loại quả như táo, cam, chanh và được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm như chất tạo gel, làm đặc, ổn định cấu trúc và kiểm soát độ nhớt sản phẩm [1-3]. Hiện nay, pectin thương mại chủ yếu thu từ vỏ cam và táo [4], do đó khai thác phụ phẩm nông nghiệp làm phong phú thêm nguồn pectin được xem là hướng nghiên cứu tiềm năng, góp phần phát triển bền vững và giảm tác động môi trường. Vỏ sầu riêng – phế phẩm chiếm 60–70% khối lượng quả – là nguồn nguyên liệu giàu lignocellulose và chứa lượng đáng kể pectin [5]. Nghiên cứu gần đây cho thấy, vỏ sầu riêng chứa lignin, hemicellulose, cellulose và có thể chiết xuất pectin với hiệu suất cao, mở ra tiềm năng làm nguồn nguyên liệu cho ứng dụng công nghệ thực phẩm [6-8].

Pectin có thể được chiết tách bằng nhiều phương pháp như thủy phân axit, enzyme, vi sóng hay bằng nước dưới tới hạn. Trong đó, sử dụng axit citric để chiết xuất pectin ngày càng được quan tâm do tính "xanh", hiệu quả cao và khả năng kiểm soát đặc tính pectin, đặc biệt là mức độ este. Sau khi chiết, dịch pectin thường được cô đặc bằng bay hơi hoặc kết tủa trực tiếp bằng ethanol, tuy nhiên các phương pháp này tiêu tốn năng lượng và dung môi, làm tăng chi phí và ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm [9, 10]. Gần đây, công nghệ màng lọc như màng siêu lọc (UF), vi lọc (MF), thẩm thấu ngược (RO) được xem là giải pháp hiệu quả hơn nhờ loại bỏ nước ở nhiệt độ thấp, không dùng hóa chất, giúp duy trì độ tinh khiết và tiết kiệm năng lượng. Cho và cộng sự [11] đã sử dụng màng vi lọc cellulose tái sinh (0,2 μm) để cô đặc dịch pectin từ thủy phân axit vỏ cam quýt, đạt hiệu suất tách 9,9% và giảm 25% lượng ethanol. Trong khi đó, Mark và cộng sự [13] chứng minh màng RO có thể cô đặc dịch nước quả nam việt quất mà vẫn bảo toàn giá trị dinh dưỡng.

Nghiên cứu này phát triển quy trình chiết tách pectin xanh và bền vững từ vỏ sầu riêng, sử dụng axit citric và cô đặc dịch chiết bằng công nghệ màng RO – đây là một hướng tiếp cận mới, hiện đại trong nghiên cứu chiết tách pectin từ vỏ sầu riêng, giúp giảm dung môi và thu được pectin tinh khiết. Pectin tách được phân tích về thành phần hóa học, đặc tính hóa lý và khả năng làm đặc để đánh giá khả năng ứng dụng trong công nghiệp thực phẩm. Kết quả nghiên cứu kỳ vọng đóng góp vào định hướng phát triển bền vững trong sử dụng phụ phẩm nông nghiệp, đồng thời mở ra triển vọng khai thác hiệu quả nguồn nguyên liệu sẵn có trong nước để sản xuất pectin chất lượng cao.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Vỏ quả sầu riêng (*Durio zibethinus*) thu gom từ các chợ ở Hà Nội được rửa sạch bằng nước, sau đó sấy khô ở 30 ± 2 °C đến khối lượng không đổi (độ ẩm khoảng 8–10%) và nghiền nhỏ thu được dạng bột khô, được bảo quản trong túi zip polyethylen đặt ở nơi khô ráo, thoáng mát, tránh ánh sáng, dùng làm nguyên liệu chiết tách pectin.

Các hoá chất chính sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: Axit axetic monohydrate 99,5%, axit clohydric 37%, natri hydroxit 96%, natri clorua 99,5% (Merck), H_2O_2 50% (Việt Nam) và đường sucrose

99% (Xilong - Trung Quốc). Các dung môi sử dụng bao gồm ethanol 96^o (Việt Nam) và acetone 99% (Trung Quốc). Pectin thương mại tách từ vỏ cam quýt, độ tinh khiết 98%, DE ≈ 70%, hàm lượng axit galacturonic 65% (Ấn Độ).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Chiết tách pectin từ vỏ quả sầu riêng

Bột vỏ sầu riêng khô được thủy phân bằng dung dịch axit citric pH = 2 trong thời gian và nhiệt độ xác định với tỉ lệ nguyên liệu/dung môi 1:30 g/mL, sau đó dịch chiết được tách bằng túi lọc polypropylene có kích thước mắt lưới 50 µm và cô đặc bằng màng lọc RO ở áp suất 0,6 MPa, nhiệt độ 25 ^{o}C trước khi kết tủa bằng ethanol 96^o ở 4 °C thu được gel pectin, cuối cùng gel pectin được rửa bằng aceton trước khi sấy khô. Hiệu suất tách pectin được tính theo công thức:

$$\mathbf{H = \frac{m}{m_o}.100}\ [\%]$$

trong đó: m và m_o là khối lượng pectin tách được và khối lượng vỏ sầu riêng khô.

Xác định khối lượng phân tử của pectin

Khối lượng phân tử trung bình của pectin được xác định bằng phương pháp đo độ nhớt sử dụng nhớt kế Ubbelohde ở 25 °C. Các dung dịch pectin hòa tan trong trong NaCl 0,1 M với nồng độ thay đổi từ 0,01 - 0,05 g/mL. Mối quan hệ giữa độ nhớt đặc trưng (η) và khối lượng phân tử (M) được mô tả bởi phương trình Mark-Houwink:

$$\mathbf{\eta = K.M^{\alpha}}\ \ [\mathbf{cm^3/g}]$$

trong đó: K và α tương ứng là: $1{,}4\times10^{-6}$ và 1,43 cho pectin trong NaCl 0,1 M ở 25 °C [11].

Xác định độ tinh sạch của pectin

Độ tinh sạch của pectin được xác định theo TCVN 12100:2017 và được tính theo công thức:

$$\%\ \mathbf{Pectin} = \frac{\mathbf{A.10000}}{\mathbf{B.(100-C)}}\ \ [\%]$$

trong đó: A: khối lượng chất rắn cuối cùng (g); B: khối lượng pectin ban đầu (g); C: độ ẩm của mẫu pectin (%).

Xác định độ este hoá và hàm lượng axit galacturonic của pectin

Độ este (DE) và hàm lượng axit galacturonic ($m_{Gal\text{-}A}$) của pectin được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 12100:2017. Mẫu dung dịch pectin 0,5% được chuẩn độ bằng NaOH 0,1 M để xác định lượng axit tự do (V_1). Tiếp đó, thêm 20 mL NaOH 0,5 M để xà phòng hóa nhóm este, trung hòa bằng 20 mL HCl 0,5 M và chuẩn độ lại với NaOH 0,1 M (V_2). Dựa trên hai giá trị V_1 và V_2, giá trị $m_{Gal\text{-}A}$ và DE được xác định theo biểu thức:

$$\mathbf{m_{Gal-A} = 19,41.(V_1 + V_2)}\ \ [\mathbf{mg}]$$

$$\mathbf{DE = \frac{V_2}{V_1 + V_2}.100}\ \ [\%]$$

Đánh giá khả năng tạo đặc của pectin theo pH

Pha dung dịch pectin nồng độ 1%, sau đó lấy 25 mL dung dịch này điều chỉnh pH về giá trị thay đổi từ 2 đến 5 bằng dung dịch đệm axit citric. Mỗi mẫu được bổ sung 30 mL sucrose 60%, gia nhiệt ở 70 °C trong 10 phút, rồi làm nguội về 25 °C và giữ 5 giờ để gel hóa hoàn toàn [10]. Khả năng tạo đặc của pectin được

đánh giá bằng giá trị độ nhớt động học của dung dịch đo bằng nhớt kế Gilmont. Đồng thời, tiến hành đo mẫu đối chứng sử dụng sản phẩm pectin thương mại.

Xác định đặc trưng của pectin tách từ vỏ sầu riêng

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR được đo trên thiết bị FTIR Affinity - 1S (Shimadzu) trong vùng số sóng từ 400-4000 cm^{-1}.

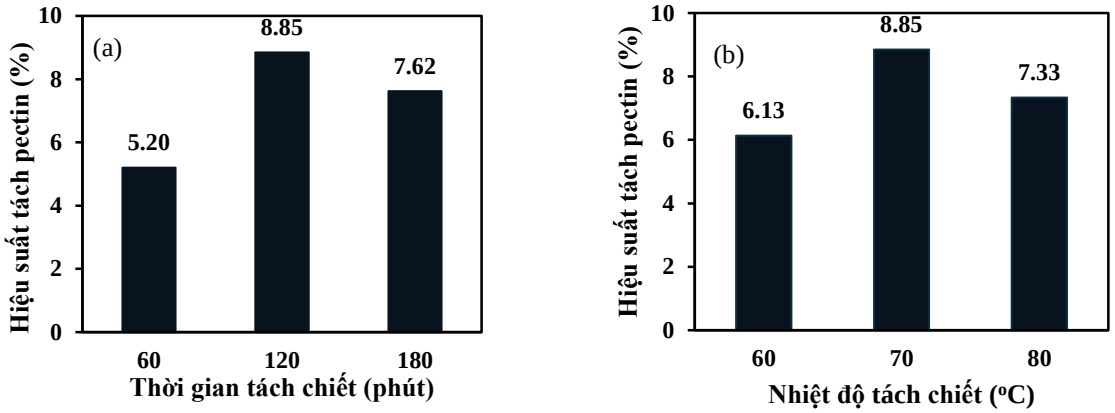
Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng TGA được đo trên thiết bị Setaram Setline Thermal Analyzer trong khoảng nhiệt độ 25-800 ºC, tốc độ gia nhiệt 10 ºC/phút, với môi trường khí N_2.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu tách và đặc trưng pectin từ vỏ quả sầu riêng

Khảo sát điều kiện chiết tách pectin từ vỏ quả sầu riêng

Nghiên cứu này đã sử dụng axit citric làm dung môi chiết nhờ tính an toàn đối với thực phẩm và môi trường, không độc hại và có độ bay hơi thấp. Đã tiến hành chiết tách pectin từ vỏ sầu riêng với điều kiện nhiệt độ thay đổi từ 60 °C - 80 °C và thời gian thay đổi từ 60 - 180 phút.



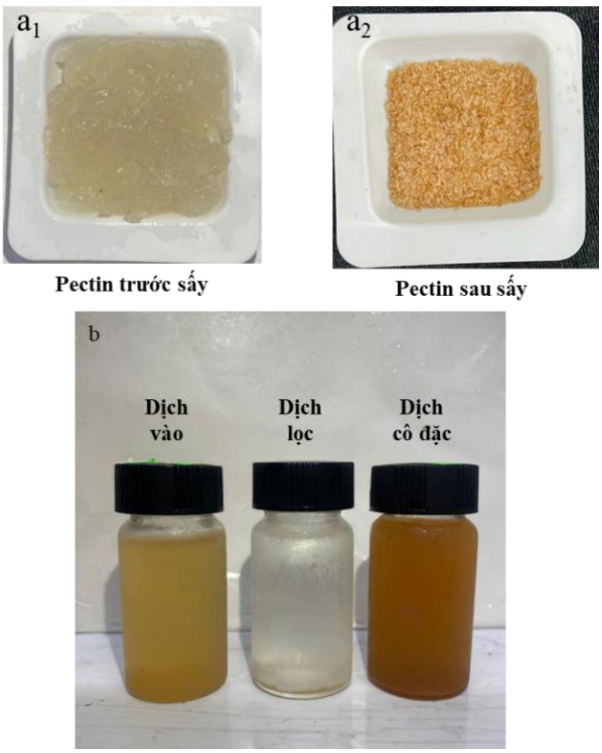
Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ ngâm chiết đến hiệu suất tách pectin.

Kết quả trên Hình 1a cho thấy, hiệu suất tăng từ 5,20% lên 8,85% khi thời gian chiết tăng từ 60-120 phút. Nguyên nhân là do tăng thời gian thủy phân làm tăng khả năng phá vỡ liên kết giữa pectin và các thành phần khác trong vỏ sầu riêng, kết quả làm tăng hiệu suất tách pectin. Tuy nhiên, khi kéo dài đến 180 phút, hiệu suất tách pectin giảm còn 7,62%, có thể do sự phân hủy chuỗi pectin bởi axit, làm giảm khối lượng pectin hòa tan. Đồng thời, Hình 1b cho thấy hiệu suất tách pectin tăng khi nhiệt độ chiết tăng từ 60 °C - 70 °C, tương ứng tăng từ 6,13% lên 8,85%. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ lên đến 80 °C thì hiệu suất tách pectin giảm còn 6,85%, có thể do pectin có thể bị phân hủy [8]. Như vậy, hiệu xuất tách pectin từ vỏ sầu riêng đạt cao nhất là 8,85% với điều kiện chiết bằng dung dịch axit citric 2,5% có pH = 2 ở 70 °C trong 120 phút với tỉ lệ nguyên liệu/dung môi 1:30 g/mL.

Cô đặc dịch chiết pectin từ vỏ quả sầu riêng bằng màng lọc RO

Hình ảnh gel pectin ướt thu được sau khi kết tủa dịch chiết cô đặc trong ethanol trước khi sấy (a_1) và pectin khô thu được sau khi sấy (a_2) được đưa ra trên Hình 2. Trong quá trình cô đặc dịch chiết pectin bằng màng RO (b), dịch chiết đầu vào ban đầu có màu vàng nhạt, đặc trưng cho sự hiện diện của pectin hòa tan cùng các hợp chất phenolic và tạp chất tự nhiên. Sau khi qua màng RO, dịch lọc thu được trong suốt và gần như không màu, cho thấy phần lớn lượng nước cùng các phân tử nhỏ đã được loại bỏ hiệu quả, trong khi dịch cô đặc chuyển sang màu nâu sậm hơn rõ rệt, cho thấy sự tích tụ của các phân tử pectin. Bảng 1 trình bày

giá trị pH, độ nhớt và tỉ lệ cô đặc của dịch pectin cô đặc bằng bằng màng RO. Dịch đầu vào có pH thấp (2,08) và độ nhớt trung bình (221,70 cSt).

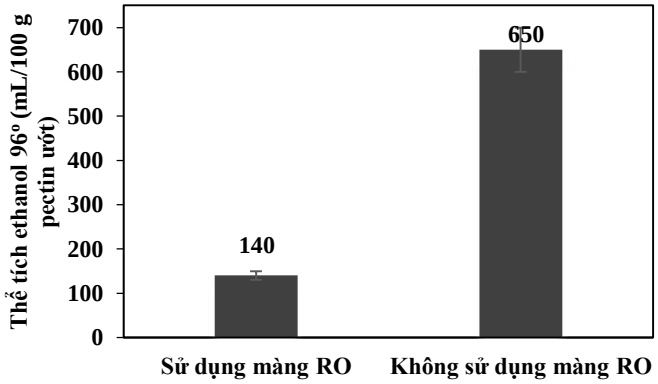


Hình 2. Mẫu pectin (a_1) Dịch pectin trước sấy, (a_2) Pectin sau sấy khô, (b) Dịch pectin ở các giai đoạn tách qua màng RO gồm dịch đầu vào, dịch lọc và dịch cô đặc.

Bảng 1. Giá trị pH, độ nhớt và tỉ lệ cô đặc của các loại dịch pectin

Mẫu dịch pectin	***pH***	***Độ nhớt (cSt)***	***Tỉ lệ cô đặc***
Dịch đầu vào	2,08	221,70	–
Dịch lọc	5,76	70,42	–
Dịch cô đặc	2,45	596,99	3:1

Ghi chú: Dấu "–" biểu thị giá trị không áp dụng cho mẫu tương ứng.



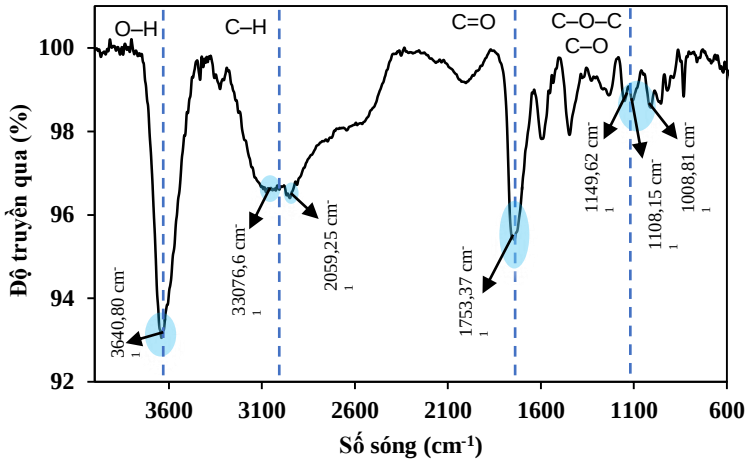
Hình 3. So sánh lượng ethanol 96° sử dụng để kết tủa được 100 g gel pectin.

Sau khi qua màng lọc, pH tăng lên đáng kể (5,76), chứng tỏ sự loại bỏ các ion thấp hoá trị và các phân tử nước, đồng thời độ nhớt giảm mạnh (70,42 cSt). Ngược lại, mẫu dịch cô đặc, pH giảm còn 2,45 nhưng độ nhớt tăng lên khá cao 596,99 cSt, phù hợp với quá trình tích lũy pectin, dẫn đến tỉ lệ cô đặc đạt 3:1. Kết quả

cho thấy việc sử dụng màng RO để cô đặc dịch chiết pectin giúp giảm đáng kể lượng ethanol 96^{o} cần thiết để kết tủa pectin (Hình 3). Cụ thể, khi áp dụng quá trình cô đặc bằng màng RO, lượng ethanol cần dùng để kết tủa chỉ khoảng 140 mL cho mỗi 100 g pectin ướt, giảm gần 80% so với trường hợp không sử dụng màng khoảng 650 mL. Kết quả này khẳng định hiệu quả của việc ứng dụng kỹ thuật màng lọc RO trong quy trình tách pectin, giúp tiết kiệm dung môi và chi phí vận hành.

3.2. Đặc trưng sản phẩm pectin tách từ vỏ quả sầu riêng

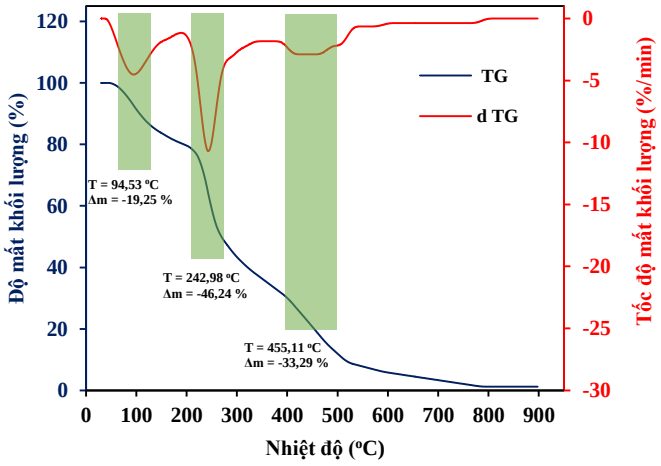
Phổ FTIR của sản phẩm pectin tách từ vỏ quả sầu riêng được đưa ra trên Hình 4.



Hình 4. Phổ hồng ngoại của mẫu pectin tách từ vỏ sầu riêng.

Có thể quan sát thấy trên phổ FTIR, peak đặc trưng tại số sóng 3640,80 cm^{-1} được ghi nhận là đặc trưng cho dao động kéo giãn của nhóm hydroxyl (O–H) có trong cấu trúc pectin; sự xuất hiện của đỉnh cao và nhọn cho thấy sự hiện diện của các nhóm hydroxyl tự do, phản ánh đặc tính ưa nước của phân tử. Các peak tại 3076,59 cm^{-1} và 2950,25 cm^{-1} được cho là có sự dao động kéo dài của các nhóm C-H trong mạch polysaccharide. Đặc biệt là đỉnh 1753,37 cm^{-1} khá mạnh, là dao động kéo giãn C=O của của nhóm không đối xứng có trong cacboxyl, đặc trưng cho các nhóm este metyl trong pectin có độ este hóa cao). Ngoài ra, sự xuất hiện của các dải hấp thụ trong vùng 1149,62 cm^{-1} – 1008,81 cm^{-1} liên quan đến dao động kéo giãn của các liên kết glycosidic (C–O–C) giữa các đơn vị đường trong chuỗi pectin.

Độ bền nhiệt của sản phẩm pectin tách từ vỏ quả sầu riêng được đặc trưng bằng đường cong TGA trên Hình 5.



Hình 5. Đường cong TGA của mẫu pectin tách từ vỏ quả sầu riêng.

Kết quả phân tích TGA–DTG cho thấy ba peak phân hủy nhiệt đặc trưng. Ở peak thứ nhất (94,53 °C)

biểu hiện sự giảm khối lượng nhẹ (19,35%), chủ yếu do sự bay hơi của nước tự do và nước liên kết yếu – đặc điểm thường gặp ở các polysaccharide có tính hút ẩm cao. Với peak thứ hai (242,98 °C) xuất hiện sự sụt giảm rõ rệt (46,24%) trên đường TG kèm theo xuất hiện đỉnh DTG khá nhọn tương ứng, phản ánh sự phân hủy của các nhóm chức kém bền như carboxyl (–COOH), este (–COOR) và các chuỗi nhánh ngắn, đồng thời xảy ra quá trình khử este và giải phóng các khí CO_2, CO. Các hiệu ứng nhiệt với sự giảm khối lượng của mẫu pectin tách từ sầu riêng của đề tài tương tự như nghiên cứu của tác giả Koziol , ngoại trừ hiệu ứng thu nhiệt đầu tiên ở 94,53 ℃ (cao hơn so với 69,5 ℃), điều này có thể do mẫu pectin đã được sấy trước khi đo nên độ ẩm mẫu thấp dẫn đến nhiệt độ phân hủy cao hơn [9]. Cuối cùng, tại 455,11 °C là quá trình phá vỡ các liên kết glycosidic (C–O–C) trong khung axit polygalacturonic, dẫn đến sự suy thoái hoàn toàn của mạch chính. Sau 500 °C, khối lượng còn lại chủ yếu là tro và khoáng chất vô cơ, phản ánh thành phần vô cơ trong pectin.

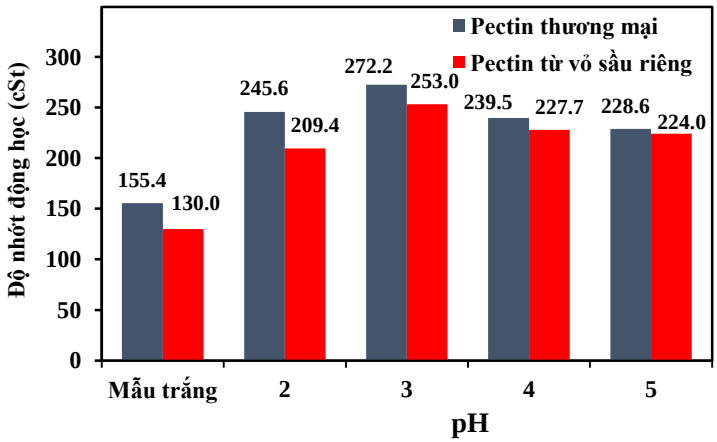
Các thông số đặc trưng của pectin tách từ vỏ quả sầu riêng được đưa ra trên Bảng 2.

Bảng 2. Các thông số đặc trưng của pectin thu được

Độ tinh sạch (%)	*91,5*
Khối lượng phân tử M (g/mol)	35033
Độ este hoá DE (%)	59,2
Hàm lượng axit galaturonic $m_{Gal\text{-}A}$ *(%)*	69,5

Từ Bảng 2 cho thấy, pectin thu được có độ tinh sạch cao (91,5%) và hàm lượng axit galacturonic cao (69,49%). Với độ este hóa DE đạt 59,22% sản phẩm pectin được xác định thuộc nhóm pectin có độ methoxyl cao (HMP). Ngoài ra, khối lượng phân tử trung bình của pectin đạt khoảng 35.000 g/mol, tương đồng với kết quả báo cáo của Katekhong và cộng sự [9]. Nhìn chung, các thông số này cao hơn so với các giá trị đã được công bố trước đây đối với pectin tách từ vỏ sầu riêng, chẳng hạn như Dương và cộng sự [12] (DE = 40,08%, khối lượng phân tử 25,500 g/mol).

3.3. Thử nghiệm khả năng năng tạo đặc của pectin tách từ vỏ quả sầu riêng



Hình 6. Khả năng tạo đặc của pectin tách từ vỏ sầu riêng và pectin thương mại theo pH.

Kết quả trên Hình 6 cho thấy mẫu trắng (chỉ chứa dung dịch pectin 1%, không bổ sung sucrose và đệm axit) có độ nhớt thấp nhất. Điều này chứng tỏ bản thân pectin khó hình thành mạng gel bền vững nếu không có sự hỗ trợ của đường và môi trường axit. Khi thay đổi pH từ 2 đến 5, độ nhớt động học của dung dịch pectin tăng và đạt giá trị cao nhất tại giá trị pH = 3, sau đó giảm dần khi pH tăng lên 4 và 5. Đây là xu hướng đặc trưng của pectin có độ este hóa cao (HMP), do quá trình gel hóa của chúng xảy ra thuận lợi trong môi trường axit và có mặt đường sucrose. Ở pH = 3, các nhóm $–COO^-$ trên chuỗi polygalacturonic bị proton hóa, làm giảm lực đẩy tĩnh điện và thúc đẩy hình thành liên kết hydro cũng như tương tác kỵ nước giữa các chuỗi

pectin, từ đó tăng cường độ nhớt và khả năng tạo gel. Khi pH tăng lên, các nhóm carboxyl dần bị ion hóa trở lại, mạng lưới gel bị phá vỡ, dẫn đến độ nhớt giảm, khi pH giảm, lượng proton dư thừa có thể phá vỡ một phần liên kết hydro và làm giảm độ bền gel, nên độ nhớt có xu hướng giảm. Đáng chú ý, giá trị độ nhớt của dung dịch pectin tách từ vỏ quả sầu riêng thấp hơn không nhiều so với pectin thương mại có nguồn gốc từ vỏ quýt. Điều này có thể lý giải do giá trị DE của pectin tách từ vỏ sầu riêng (59,22%) thấp hơn của pectin thương mại (70%) nên làm giảm tương tác giữa các chuỗi, kết quả là khả năng tạo đặc thấp hơn. Có thể thấy, giá trị độ nhớt đạt được ở pH = 3 là 253 cSt cho thấy pectin tách từ vỏ quả sầu riêng có khả năng tạo gel tốt, phù hợp cho các ứng dụng làm chất tạo đặc trong các lĩnh vực sản xuất công nghiệp thực phẩm, dược phẩm, hóa mỹ phẩm.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy, pectin được tách hiệu quả từ phụ phẩm vỏ quả sầu riêng bằng axit citric 2,5% với pH = 2 đạt hiệu suất tách là 8,85% ở nhiệt 70 °C trong 120 phút với tỉ lệ nguyên liệu/dung môi 1:30 g/mL. Dịch chiết pectin được cô đặc bằng màng lọc RO với áp suất 0,6 MPa, đạt tỉ lệ cô đặc là 3, giúp giảm 80% lượng dung môi ethanol cần dùng để kết tủa pectin. Sản phẩm pectin thu được đạt độ tinh sạch là 91,5%, độ este hóa DE là 59,2%, hàm lượng axit galacturonic là 69,5% và khối lượng phân tử trung bình 35033 g/mol.

Kết quả thử nghiệm khả năng tạo đặc cho thấy, pectin tách được từ phụ phẩm vỏ quả sầu riêng có khả năng tạo đặc cao trong môi trường có chứa đường sucrose và khả năng tạo đặc cao nhất ở pH = 3. Những kết quả này chứng minh pectin tách được từ vỏ sầu riêng có tiềm năng ứng dụng làm chất tạo đặc cho công nghiệp thực phẩm, dược phẩm, hóa mỹ phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bagherian H., Zokaee Ashtiani F., Fouladitajar A. and Mohtashamy M. - Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit, Chem. Eng. Process.: Process Intensif. **50** (11-12) (2011) 1237-1243. https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.08.002.
2. Sivakanthan S., Rajendran S., Gamage A., Madhujith T. and Mani S. - Antioxidant and antimicrobial applications of biopolymers: A review, Food Res. Int. **136** (2020) 109327. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109327.
3. Xiang T., Yang R., Li L., Lin H. and Kai G. - Research progress and application of pectin: A review, J. Food Sci. **89** (11) (2024) 6985-7007.
4. Ciriminna R., Fidalgo A., Delisi R., Ilharco L. M. and Pagliaro M. - Pectin production and global market, Agro Food Ind. Hi-Tech **27** (5) (2016) 17-20.
5. Choonut A., et al. – Durian rind as a source of pectin: Extraction and characterization, Food Hydrocoll. **100** (2020) 105389. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105389.
6. Hasem N. H., Mohamad Fuzi S. F. Z., Kormin F., Abu Bakar M. F. and Sabran S. F. - Extraction and partial characterization of durian rind pectin, [Conference/Journal if available] (2019).
7. Suleiman J., Shamsudin R., Hamzah M. H., Mohd Basri M. S. and Jimoh K. A. - Extraction optimization and characterization of durian (Durio zibethinus) rind pectin extracted by subcritical water, [Food Chem] **474** (2025) 143123. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.143123).
8. Katekhong W., Surayot U., You S., Harnkarnsujarit N., Fong-in S. and Klinmalai P. - Development of pectin from durian rind for application as functional ingredient and cryoprotective agent in frozen foods, Food Chem, 101104 (2025). https://doi.org/10.1016/j.focha.2025.101104.
9. Kastner H., Einhorn-Stoll U. and Senge B. - New Parameters for the Examination of the Pectin Gelation Process, [The Royal Society of Chemistry] (191–197), (2012). doi: 10.1039/9781849734554-00191.

10. Sayah M. Y., Chabir R., Benyahia H., Kandri Y. R., Chahdi F. O., Touzani H. and Errachidi F. - Yield, esterification degree and molecular weight evaluation of pectins isolated from orange and grapefruit peels under different conditions, [PLOS ONE], **11**(9) (2016). doi: 10.1371/journal.pone.0161751.
11. Cho C.-W., Lee D.-Y. and Kim C.-W. - Concentration and purification of soluble pectin from mandarin peels using crossflow microfiltration system, [Carbohydr. Polym.], **54**(1) (2003) 21–26. doi: 10.1016/S01448617(03)00133-4.
12. Nguyễn Thành Dương, Nguyễn Văn Doanh, Nguyễn Đức Toàn - Tận thu hợp chất sinh học và pectin từ vỏ sầu riêng (*Durio zibethinus murr*) hướng đến giảm ô nhiễm và phát triển sản phẩm giá trị gia tăng, [Môi trường], 64-67 (2025).
13. Mark. E. H. P. & Padilla-Zakour. O. I. - Reverse osmosis and forward osmosis concentration of cranberry juice: Processing effects on juice quality, [Sustainable Food Technology], 5, 142-150 (2025). https://doi.org/10.1039/D5FB001.

Extraction of pectin from durian rind using a green process and its application as thickener

Abstract. In this work, pectin was successfully extracted from durian rind by a green process using citric acid hydrolysis, followed by concentration of the extract via reverse osmosis (RO) filtration. The maximum pectin yield reached 8,85% when extracted at 70°C, with a solvent pH of 2, for 120 minutes. The RO concentration process significantly reduced ethanol usage by up to 80% during subsequent precipitation. The obtained pectin was classified as high-methoxyl pectin (HMP) with a degree of esterification (DE) of 59,2%, a galacturonic acid content of 69,5%, and a purity of 91,5%. Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA) confirmed the characteristic structural features and good thermal stability of the pectin. Gelling evaluations demonstrated promising thickening performance in sucrose-rich solutions, with maximum viscosity observed at pH 3. These results underscore the potential of durian rind as a viable source for pectin production and its application as a natural thickening agent in food, pharmaceutical, and cosmetic industries.

Keywords: Pectin, thickener, durian rind, green extraction process, reverse osmosis filtration.

PLENARY VÀ THÔNG TIN KHOA HỌC

THAM LUẬN

Hội nghị Hóa học toàn quốc lần thứ 9

Tiềm năng khai thác, chế biến, cung cấp nguyên liệu để phát triển ngành hóa chất Việt Nam

Kính thưa Ban tổ chức Hội nghị hóa học toàn quốc lần thứ 9,
Kính thưa các đồng chí lãnh đạo, quý vị đại biểu và các vị khách quý,
Thưa toàn thể Hội nghị!

Tôi rất vinh dự được đại diện cho Tập đoàn Công nghiệp – Năng lượng Quốc gia Việt Nam (PVN) trình bày tham luận tại Hội nghị Hóa học toàn quốc lần thứ 9. Phương châm chủ đạo của Hội nghị lần này là ***"Hóa học Việt Nam vì sự phát triển xanh, bền vững"***, một lĩnh vực mang tính nền tảng trong bối cảnh Việt Nam đang đẩy mạnh công nghiệp hóa, hiện đại hóa và chuyển dịch năng lượng. PVN, với sứ mệnh dẫn dắt ngành công nghiệp - năng lượng quốc gia, cam kết đóng góp vào sự phát triển bền vững của ngành hóa chất thông qua việc tối ưu hóa khai thác, chế biến sâu và cung cấp nguồn nguyên liệu ổn định. Đó cũng chính là chủ đề tham luận mà tôi mang đến Hội nghị ngày hôm nay ***"Tiềm năng khai thác, chế biến, cung cấp nguyên liệu để phát triển ngành hóa chất Việt Nam"***. Tham luận của tôi gồm 3 nội dung chính như sau:

- ✓ Thực trạng ngành hóa chất và vai trò của ngành dầu khí trong chuỗi giá trị hóa chất.
- ✓ Tiềm năng khai thác, chế biến, cung cấp nguyên liệu hóa chất từ các dự án dầu khí của PVN.
- ✓ Định hướng phát triển của PVN để góp phần đưa ngành hóa chất Việt Nam vươn tầm khu vực và thế giới.

Để bắt đầu, hãy cùng nhìn lại các định hướng chiến lược của Đảng và Nhà nước, vốn là kim chỉ nam cho sự phát triển ngành năng lượng và hóa chất. Những định hướng này không chỉ mở ra cơ hội mà còn đặt ra trách nhiệm lớn lao cho doanh nghiệp nhà nước như PVN trong việc tiên phong phát triển ngành hóa chất theo hướng bền vững.

Ngày 22/12/2024, Bộ Chính trị đã ban hành Nghị quyết 57-NQ/TW về đột phá trong phát triển khoa học, công nghệ, đổi mới sáng tạo và chuyển đổi số quốc gia. Nghị quyết 57 đặc biệt chú trọng thúc đẩy lĩnh vực hóa học và công nghiệp hóa chất Việt Nam, khuyến khích đổi mới sáng tạo trong nghiên cứu triển khai công nghệ Hóa học và ứng dụng công nghệ hiện đại thực hiện chuyển đổi số và tiếp cận công nghệ tiên tiến thời kỳ 4.0.

Chiến lược phát triển ngành công nghiệp hóa chất Việt Nam đến năm 2030, tầm nhìn 2040, được phê duyệt tại Quyết định số 726/QĐ-TTg ngày 16/6/2022, đã chia ngành hóa chất thành 10 phân ngành chính: phân bón, hóa chất bảo vệ thực vật, hóa dầu, hóa chất cơ bản, điện hóa học, khí công nghiệp, cao su, chất tẩy rửa, sơn và mực in, hóa dược. Quyết định số 726 đặt ra mục tiêu tổng quát đến năm 2030 xây dựng ngành công nghiệp hóa chất có cơ cấu tương đối hoàn chỉnh, đáp ứng nhu cầu trong nước và đẩy mạnh xuất khẩu; ưu tiên phát triển một số phân ngành trọng điểm bao gồm: hóa dầu, phân bón, hóa chất cơ bản, hóa dược, cao su; hình thành chuỗi giá trị, sử dụng hợp lý tiết kiệm tài nguyên, nâng cao năng lực cạnh tranh của ngành. Chiến lược cũng đặt ra mục tiêu cụ thể phấn đấu đạt tốc độ tăng trưởng nhóm sản phẩm hóa dầu, phân bón, hóa chất cơ bản đạt bình quân từ 10-12%, phấn đấu nhịp độ tăng trưởng xuất khẩu 9-11% giai đoạn đến năm 2030; hướng tới cân bằng cán cân thương mại hợp lý, đảm bảo tăng trưởng bền vững trong dài hạn. Phân ngành hóa dầu được định hướng chế biến sâu các sản phẩm từ các nhà máy hiện hữu nhằm đa dạng hóa sản phẩm, gia tăng giá trị tài nguyên, đáp ứng nhu cầu trong nước và xuất khẩu. Ưu tiên hình thành các tổ hợp hóa dầu gắn liền với các cơ sở lọc dầu, chế biến khí.

Trên hành trình hiện thực hóa cam kết phát thải ròng bằng "0" (net zero) vào năm 2050, Chiến lược quốc gia và Kế hoạch hành động về Tăng trưởng xanh đã được Thủ tướng Chính phủ ban hành thông qua Quyết định số 1658/QĐ-TTg ngày 01/10/2021 và Quyết định số 882/QĐ-TTg ngày 22/7/2022 với một trong các mục tiêu chính đó là giảm phát thải, xanh hóa các lĩnh vực kinh tế. Trong bối cảnh thế giới đang chuyển động nhanh chóng, phức tạp và bất định, các doanh nghiệp trên toàn cầu, đặc biệt trong lĩnh vực năng lượng, đang chịu tác động sâu sắc từ những thay đổi địa chính trị, áp lực chuyển dịch năng lượng và yêu cầu tuân

thủ các tiêu chuẩn phát triển bền vững ESG. PVN cũng không nằm ngoài xu thế đó, vừa phải ứng phó với nhiều thách thức lớn, đồng thời đón nhận những cơ hội chiến lược từ định hướng của Chính phủ và tiến trình hội nhập quốc tế mang lại. Với nền tảng là doanh nghiệp chủ lực trong ngành công nghiệp dầu khí, PVN đã chủ động tái cấu trúc chiến lược, định vị lại thương hiệu và mở rộng năng lực theo hướng xanh hóa, hiện đại hóa, phù hợp với định hướng tại Kết luận 76-KL/TW ngày 24/4/2024 của Bộ Chính trị. PVN đã thực hiện bước chuyển chiến lược, mở ra kỷ nguyên mới, chuyển đổi từ Tập đoàn Dầu khí Quốc gia Việt Nam sang Tập đoàn Công nghiệp - Năng lượng Quốc gia Việt Nam, tổ hợp 5 lĩnh vực hoạt động chính (tìm kiếm thăm dò khai thác dầu khí, công nghiệp khí, công nghiệp điện, chế biến dầu khí, dịch vụ) thành 3 trụ cột: Năng lượng là cốt lõi, Công nghiệp là nền tảng, Dịch vụ kỹ thuật là mũi nhọn. Điều này thể hiện rõ tầm nhìn phát triển PVN thành nhà sản xuất, cung cấp năng lượng tích hợp, sẵn sàng dẫn dắt các lĩnh vực mới, đặc biệt là chế biến sâu sản phẩm hóa dầu, hóa chất theo hướng xanh hóa, đáp ứng yêu cầu thực tiễn chuyển dịch năng lượng và tạo động lực tăng trưởng xanh, bền vững.

Với những định hướng chiến lược rõ ràng từ Chính phủ như trên, chúng ta cần nhìn nhận thực trạng hiện nay của ngành hóa chất Việt Nam để xác định các cơ hội và thách thức, đồng thời thấy được vai trò quan trọng của ngành dầu khí trong chuỗi giá trị hóa chất.

1. Thực trạng ngành hóa chất và vai trò của ngành dầu khí trong chuỗi giá trị hóa chất

Thực trạng ngành hóa chất Việt Nam

Việt Nam sở hữu nguồn tài nguyên phong phú tạo lợi thế lớn để phát triển các sản phẩm hóa chất cơ bản, phân bón và hóa dầu, bao gồm: quặng apatit, than, dầu thô, khí thiên nhiên, bô xít, cao su và đất hiếm. Việt Nam có vị trí địa lý thuận lợi, bờ biển dài với các cảng nước sâu, gần các trung tâm công nghiệp châu Á, giữ tư cách thành viên của nhiều hiệp định thương mại tự do, tạo điều kiện để thu hút đầu tư và mở rộng thị trường xuất khẩu. Về xu hướng thị trường, thế giới đang có nhu cầu ngày càng cao về phân bón, hóa chất cơ bản, dược phẩm, vật liệu mới. Đây là cơ hội để Việt Nam nâng cao năng lực sản xuất, thay thế nhập khẩu, đồng thời tham gia toàn diện hơn vào chuỗi giá trị toàn cầu.

Hiện nay, Việt Nam có khoảng 2.000 doanh nghiệp hoạt động trong lĩnh vực hóa chất, hình thành cơ cấu tương đối hoàn chỉnh với các sản phẩm như phân bón (đạm, lân, DAP, NPK), hóa chất cơ bản (H_2SO_4, xút, HCl), hóa dầu (xơ sợi, nhựa), cao su và hóa chất tiêu dùng. Các nhà máy lọc/hóa dầu Dung Quất, Nghi Sơn, Long Sơn, Hyosung đã góp phần đa dạng hóa sản phẩm, tuy nhiên nhiều loại hóa chất vẫn phải nhập khẩu dẫn tới phụ thuộc vào thị trường nước ngoài, đặt ra thách thức lớn về an ninh nguyên liệu và chi phí sản xuất. Sản phẩm trong nước phải cạnh tranh gay gắt với hóa chất nhập khẩu từ các nước có nền công nghiệp hóa chất phát triển như Trung Quốc, Hàn Quốc, Nhật Bản.

Ngành nguyên liệu hóa chất đang ngày càng khẳng định vai trò cốt lõi trong phát triển kinh tế Việt Nam với sản phẩm hóa dầu là một trong các hướng chủ lực. Cơ sở của nền công nghiệp hóa dầu là các olefin nhẹ như ethylene, propylene, butadiene,… và các hydrocarbon thơm như: benzene, toluene, xylene (gọi chung là BTX) từ nguyên liệu đầu vào: dầu mỏ, khí thiên nhiên, các sản phẩm trung gian của nhà máy lọc dầu, từ đó sản xuất ra hàng ngàn sản phẩm công nghiệp và tiêu dùng. Các sản phẩm hóa dầu được ứng dụng trong mọi lĩnh vực của cuộc sống. Có thể nói rằng, ngành hóa dầu đóng vai trò kết nối lĩnh vực khai thác dầu khí với các ngành công nghiệp quan trọng của nền kinh tế, từ dệt may, chất dẻo, cao su đến dược phẩm, mỹ phẩm. Về hóa dầu, Việt Nam hiện tại chỉ sản xuất nhựa PVC, PP, PE, PET, DOP… và xơ sợi từ nguyên liệu trung gian nhập khẩu. Điểm qua sự phát triển một số sản phẩm trong ngành công nghiệp hóa dầu cho thấy, về tổng thể, cơ hội và dư địa cho phát triển sản xuất hóa dầu tại Việt Nam rất có triển vọng. Theo nghiên cứu của Viện Dầu khí Việt Nam, với mức tiêu thụ trên đầu người chỉ bằng 1/5 so với thế giới thì nhu cầu các sản phẩm hóa dầu của Việt Nam vào năm 2035 là khoảng 10 triệu tấn, trong đó PE, PP, PVC, PET là các sản phẩm có mức tiêu thụ lớn nhất, bắt nguồn từ sự phát triển của các ngành công nghiệp như xây dựng, ô tô, điện tử và dệt may. Xu hướng thị trường toàn cầu hướng đến hóa chất xanh, thân thiện môi trường, với nhu cầu về nhựa tái chế, vật liệu sinh học và hóa chất ít phát thải ngày càng tăng.

Có thể thấy rằng ngành công nghiệp hóa chất Việt Nam có nguồn tài nguyên dồi dào, nhu cầu thị trường lớn. Tuy nhiên, thách thức về công nghệ, vốn, môi trường và chuỗi cung ứng đòi hỏi một chiến lược phát triển đồng bộ, trong đó nhấn mạnh đến chế biến sâu, phát triển bền vững và hội nhập quốc tế. Đây sẽ là

nền tảng để ngành hóa chất Việt Nam trở thành một trụ cột quan trọng trong công nghiệp quốc gia, đồng thời tham gia sâu hơn vào chuỗi giá trị toàn cầu.

Vai trò của ngành dầu khí trong chuỗi giá trị hóa chất

Ngành dầu khí đóng vai trò trung tâm trong chuỗi giá trị hóa chất, từ cung cấp nguyên liệu thô đến sản xuất các sản phẩm hóa dầu đáp ứng nhu cầu đa dạng của nền kinh tế. Dầu thô và khí thiên nhiên là nguồn nguyên liệu chiến lược cho các phân ngành hóa chất như hóa dầu, phân bón, cao su kỹ thuật và hóa chất cơ bản. Thông qua các hoạt động thăm dò, khai thác, chế biến sâu và phân phối sản phẩm, đã tạo ra một chuỗi giá trị tích hợp, liên kết chặt chẽ các khâu từ thượng nguồn (khai thác dầu thô và khí tự nhiên) đến trung nguồn và hạ nguồn (lọc hóa dầu, chế biến khí, sản xuất phân bón, nhựa, cao su, hóa chất chuyên dụng). Chuỗi giá trị này không chỉ đảm bảo nguồn cung ổn định mà còn tối ưu hóa tài nguyên, giảm phụ thuộc nhập khẩu và tạo ra giá trị gia tăng cho toàn ngành hóa chất.

Nguồn nguyên liệu chính để sản xuất hóa dầu bao gồm 8 loại hóa chất: ethylene, propylene, butadiene, BTX, methanol, và ammonia. Đây được coi là nền tảng cho nhiều ngành công nghiệp khác, từ nông nghiệp, y tế, năng lượng đến vật liệu mới. Vì vậy, việc khai thác, chế biến và cung cấp nguyên liệu ổn định, bền vững có ý nghĩa then chốt đối với sự phát triển kinh tế – xã hội.

2. Tiềm năng khai thác, chế biến, cung cấp nguyên liệu cho ngành công nghiệp hóa chất của PVN

PVN, với vai trò tiên phong trong đổi mới công nghệ, phát triển bền vững, đảm bảo an ninh năng lượng quốc gia, hội nhập chuỗi giá trị công nghiệp – năng lượng toàn cầu, đang triển khai đồng bộ các giải pháp, xây dựng một hệ sinh thái tích hợp từ khai thác, chế biến đến cung ứng, hướng tới mục tiêu bền vững và kinh tế tuần hoàn. Chuỗi giá trị của PVN bao gồm thăm dò - khai thác dầu khí, lọc - hóa dầu, khí - điện - đạm, và năng lượng tái tạo/năng lượng mới, tạo nền tảng vững chắc để cung cấp nguyên liệu cho ngành công nghiệp Việt Nam, trong đó có lĩnh vực hóa chất. Các chuỗi giá trị có liên kết chặt chẽ của PVN chính là thế mạnh, đặc thù của Tập đoàn trong quá trình chuyển dịch năng lượng, giảm phát thải, tích hợp chuỗi giá trị và phát triển sản phẩm - dịch vụ gia tăng. Mô hình tích hợp chuỗi theo trục dọc khai thác – chế biến – cung cấp đảm bảo nguyên tắc cộng sinh công nghiệp, tận dụng tối đa dòng nguyên liệu - năng lượng - sản phẩm trong toàn hệ sinh thái để tạo lợi thế cạnh tranh bền vững.

PVN đã hình thành, xây dựng và đặt nền móng cho sự phát triển ngành công nghiệp lọc hóa dầu Việt Nam; đang vận hành thương mại các công trình trọng điểm dầu khí gồm: Nhà máy lọc dầu Dung Quất, Liên hợp lọc hóa dầu Nghi Sơn, Nhà máy Đạm Phú Mỹ, Đạm Cà Mau, đang phát triển dự án Tổ hợp hóa dầu Long Sơn. Hằng năm, PVN cung cấp khoảng 13,5 triệu tấn xăng dầu (đáp ứng khoảng 75-80% nhu cầu trong nước), 1,45 triệu tấn sản phẩm hóa dầu (khoảng 25% nhu cầu trong nước), và 1,6 triệu tấn phân bón (khoảng 70% nhu cầu trong nước), góp phần đảm bảo an ninh năng lượng và an ninh lương thực quốc gia.

Chế biến Dầu khí là một trong 5 lĩnh vực sản xuất kinh doanh cốt lõi của PVN, là một mắt xích quan trọng tạo nên chuỗi giá trị hoàn chỉnh của ngành dầu khí Việt Nam từ khâu Tìm kiếm thăm dò, Khai thác, Chế biến & Phân phối sản phẩm và Dịch vụ dầu khí, cung cấp các sản phẩm thiết yếu cho nền kinh tế đất nước như xăng dầu, phân bón, hóa chất, nhựa, xơ sợi,… Hằng năm, lĩnh vực chế biến dầu khí đóng góp khoảng 40% tổng doanh thu của toàn Tập đoàn, góp phần bình ổn thị trường trong nước và thúc đẩy sự nghiệp phát triển công nghiệp hóa, hiện đại hóa đất nước.

Theo báo cáo của Solomon Associates – Công ty đánh giá có uy tín về hiệu quả của trên 85% nhà máy lọc dầu toàn cầu, NMLD Dung Quất là một trong những nhà máy lọc dầu có hiệu quả hoạt động cao ở khu vực châu Á - Thái Bình Dương. NMLD Dung Quất đạt mức cao trên các thước đo hiệu quả chủ đạo của Solomon như chỉ số độ sẵn sàng vận hành (OA) 96,4%, đảm bảo chỉ số sẵn sàng cơ khí thiết bị (MA) trên 96% và chỉ số cường độ tiêu thụ năng lượng (EII/Energy Intensive Index, đặc trưng cho hiệu quả sử dụng năng lượng) của Nhà máy đạt trong khoảng 102% -105%. Nhà máy có khả năng chế biến được nhiều loại dầu thô và sản xuất được các sản phẩm xăng A92, A95, nhiên liệu phản lực JET A1, DO, LPG, nhựa PP, lưu huỳnh; đặc biệt BSR đã sản xuất được nhiên liệu phản lực Jet A-1K và dầu điêzen DO L-62 phục vụ cho Quốc phòng.

Liên hợp lọc hóa dầu Nghi Sơn sản xuất benzene, para-xylene và PP với công suất 1,3 triệu tấn/năm. Các sản phẩm hóa dầu đa dạng được sản xuất bằng công nghệ hiện đại, tiên tiến, làm nền tảng để các ngành

công nghiệp có liên quan phát triển, cung cấp nguyên liệu trong nước ổn định cho ngành công nghiệp hóa chất, công nghiệp phụ trợ và dệt may để tăng khả năng cạnh tranh, hội nhập với khu vực, tận dụng được các hiệp định thương mại quốc tế và liên chính phủ như Hiệp định thương mại xuyên Thái Bình Dương (TPP), các Hiệp định của khu vực mậu dịch tự do ASEAN (AFTA) hay của Tổ chức Thương mại thế giới (WTO).

Cùng với đó, 2 nhà máy Đạm Phú Mỹ và Đạm Cà Mau đang sản xuất và cung cấp ra thị trường hàng năm 1,6 triệu tấn urê/năm, cùng các sản phẩm phân bón khác như NPK, phân bón hữu cơ và vi sinh ứng dụng công nghệ cao, góp phần ổn định thị trường phân bón trong nước, hỗ trợ người nông dân trong sản xuất nông nghiệp và đảm bảo an ninh lương thực quốc gia. Các nhà máy đạm của PVN áp dụng công nghệ tiên tiến từ Haldor Topsoe (Đan Mạch), SAIPEM (Italy) và Toyo Engineering (Nhật Bản), đáp ứng các tiêu chuẩn quốc tế về môi trường và an toàn.

Ngoài ra, trong lĩnh vực dệt may, Công ty cổ phần Hóa dầu và Xơ sợi Việt Nam (VNPoly) đang sản xuất các sản phẩm sợi tái chế (sợi DTY tái chế) chất lượng cao cung cấp cho thị trường trong nước và khu vực. Đặc biệt, sau rất nhiều nỗ lực cải tiến công nghệ, sản phẩm sợi DTY đã được nhiều hãng thời trang hàng đầu thế giới chấp thuận cho doanh nghiệp này trở thành nhà cung cấp sợi.

Trong lĩnh vực công nghiệp khí, các dự án khí lớn như Cá Voi Xanh và Kèn Bầu tại khu vực miền trung được đánh giá là có khả năng sản xuất methanol từ nguồn khí có hàm lượng CO_2 cao, góp phần giảm phát thải.

Để phát huy hiệu quả nhất các thế mạnh, nguồn lực, mở rộng không gian phát triển, tiếp tục thiết lập các kỷ lục mới, phù hợp với Chiến lược phát triển dài hạn của PVN, góp phần đưa ngành hóa chất Việt Nam vươn tầm khu vực và thế giới, PVN chủ trương hình thành các Trung tâm công nghiệp năng lượng hóa chất tập trung, tích hợp logistics hiện đại để giảm chi phí vận chuyển và tăng hiệu quả chuỗi cung ứng. Đồng thời, mở rộng hợp tác với các Tập đoàn kinh tế trong nước và quốc tế.

3. Định hướng phát triển của PVN nhằm góp phần đưa ngành hóa chất Việt Nam vươn tầm khu vực và thế giới

Hình thành trung tâm công nghiệp năng lượng sinh thái PVN

Phát triển công nghiệp hóa chất ở Việt Nam đòi hỏi sự kết hợp hài hòa giữa tăng trưởng nhanh và bền vững, hiện đại hóa và tăng trưởng xanh. Chiến lược phát triển ngành công nghiệp hóa chất đến năm 2030, tầm nhìn 2040, định hướng rõ việc xây dựng ngành theo cả chiều rộng và chiều sâu, ứng dụng công nghệ hiện đại, thân thiện môi trường, thích ứng biến đổi khí hậu, hướng tới kinh tế tuần hoàn và chuyển đổi số để tối ưu hóa hiệu quả sản xuất. Trong bối cảnh đó, việc phát triển các tổ hợp hóa chất tập trung/trung tâm logistics về hoá chất trở thành giải pháp đột phá và thực sự cần thiết vì những lý do sau:

- *Tối ưu hóa nguồn lực và hiệu quả sản xuất*: Các tổ hợp hóa chất tập trung giúp quy tụ các hoạt động sản xuất, logistics và nghiên cứu trong một khu vực, giảm chi phí vận hành, nâng cao hiệu quả sử dụng tài nguyên thiên nhiên và năng lượng, đồng thời tạo điều kiện cho chuyển đổi số trong quản lý và sản xuất.
- *Giảm thiểu tác động môi trường*: Bằng cách tập trung sản xuất, các tổ hợp này dễ dàng triển khai công nghệ xanh, quản lý chất thải hiệu quả và áp dụng các tiêu chuẩn môi trường nghiêm ngặt, góp phần thực hiện mục tiêu tăng trưởng xanh và kinh tế tuần hoàn.
- *Thúc đẩy chuỗi giá trị và hội nhập quốc tế*: Các tổ hợp hóa chất tạo điều kiện hình thành chuỗi giá trị khép kín, từ sản xuất tư liệu sản xuất đến tư liệu tiêu dùng, đáp ứng nhu cầu trong nước và thúc đẩy xuất khẩu, giúp Việt Nam tham gia sâu hơn vào mạng lưới sản xuất khu vực và toàn cầu.
- *Tăng giá trị kinh tế và giảm rủi ro*: Các tổ hợp hóa chất tập trung hỗ trợ doanh nghiệp tạo doanh thu, nâng cao thương hiệu, tiết kiệm chi phí và giảm thiểu rủi ro thông qua mô hình kinh doanh bền vững, đồng thời tăng khả năng cạnh tranh trên thị trường quốc tế.

Với những lợi ích vượt trội trên, việc phát triển các tổ hợp hóa chất tập trung không chỉ là giải pháp chiến lược mà còn là yêu cầu cấp thiết để ngành công nghiệp hóa chất Việt Nam phát triển nhanh, bền vững, hiện đại và thân thiện với môi trường, đáp ứng xu thế toàn cầu hóa và tăng trưởng xanh. Mô hình này đã được chứng minh thành công ở các quốc gia phát triển như Nhật Bản, Hàn Quốc, Trung Quốc, Mỹ và châu Âu.

Trên cơ sở các nguồn lực hiện hữu và định hướng phát triển mở rộng tại các trung tâm năng lượng trọng điểm, PVN hướng tới việc hình thành là một hệ sinh thái công nghiệp - năng lượng tích hợp, quy mô lớn, được quy hoạch, đầu tư và phát triển dưới vai trò dẫn dắt của Tập đoàn. Mô hình này được xây dựng dựa trên các nguyên tắc bền vững, kinh tế tuần hoàn và cộng sinh công nghiệp, nhằm tối đa hóa chuỗi giá trị và nâng cao năng lực cạnh tranh.

Trung tâm công nghiệp năng lượng sinh thái bao gồm 3 cấu phần chính. ***Thứ nhất***, năng lượng bao gồm các cơ sở sản xuất và cung cấp năng lượng đa dạng, từ năng lượng truyền thống (khí, LNG) đến năng lượng mới và năng lượng tái tạo (điện gió ngoài khơi, hydrogen/ammonia xanh), được kết nối bởi hạ tầng dùng chung hiện đại. ***Thứ hai***, công nghiệp gồm các cụm công nghiệp chế biến sâu và công nghiệp phụ trợ, phát triển xoay quanh nguồn năng lượng và nguyên liệu tại chỗ, bao gồm ***lọc hóa dầu, hóa chất***, chế tạo thiết bị năng lượng, sản xuất vật liệu mới,... Các khu công nghiệp hoá chất tập trung sẽ thu hút các dự án sản xuất hóa chất và các dự án sử dụng hóa chất để sản xuất trong các lĩnh vực công nghiệp khác. ***Thứ ba***, dịch vụ gồm hệ thống hỗ trợ toàn diện, cung cấp các dịch vụ kỹ thuật cao cấp như logistics và cảng biển, bảo dưỡng sửa chữa, nghiên cứu và phát triển, đào tạo nguồn nhân lực chất lượng cao.

Đặc trưng "sinh thái" của mô hình được thể hiện qua việc tích hợp sâu chuỗi giá trị, tối ưu hóa dòng vật chất và năng lượng, giảm chi phí, sản phẩm cạnh tranh cao hơn; Tính cộng sinh công nghiệp thông qua sản phẩm, năng lượng hoặc chất thải của một cấu phần/dự án trở thành nguyên liệu đầu vào cho cấu phần/dự án khác, tuân thủ theo Nghị định số 35/2022/NĐ-CP, đồng thời sản xuất sạch hơn, ưu tiên sử dụng năng lượng tái tạo, ứng dụng công nghệ giảm phát thải và các giải pháp kinh tế tuần hoàn.

Việc xây dựng Trung tâm công nghiệp năng lượng sinh thái là nhiệm vụ chiến lược, cấp bách. Đây không chỉ là yêu cầu khách quan từ thực tiễn chuyển dịch năng lượng, mà còn là giải pháp thiết thực để PVN chủ động gánh vác trách nhiệm với thị trường, tạo ra động lực tăng trưởng mới, phù hợp với xu thế phát triển toàn cầu.

Trên tinh thần đó, đề án Trung tâm công nghiệp năng lượng sinh thái đang được PVN triển khai hết sức khẩn trương, đảm bảo tầm nhìn dài hạn đến năm 2050, với định hướng quy mô quốc gia – tầm nhìn khu vực. Mô hình trung tâm công nghiệp năng lượng phải được hình thành trên bộ tiêu chí cốt lõi: tuần hoàn – cộng sinh – chuỗi giá trị tích hợp, ứng dụng công nghệ cao kết hợp với công nghệ chiến lược và quản trị theo hướng khác biệt, hiệu quả vượt trội. Mục tiêu cuối cùng là bảo đảm tốc độ tăng trưởng bền vững về quy mô của Tập đoàn, đồng thời tạo ra sản phẩm, dịch vụ mới, doanh thu, dựa trên nền tảng khoa học công nghệ và đổi mới sáng tạo.

Định hướng sản phẩm hóa dầu, hóa chất xanh

Phát huy lợi thế truyền thống của ngành dầu khí, và đáp ứng yêu cầu phát triển bền vững trong giai đoạn mới, PVN và các đơn vị thành viên đang tập trung vào các hướng đi chiến lược, đẩy mạnh chế biến sâu các sản phẩm trung gian thành các sản phẩm hóa dầu/hóa chất có giá trị cao. Một số dự án trong định hướng đến 2035 của PVN như sau:

- Tổ hợp lọc hóa dầu Long Sơn sản xuất các sản phẩm nhựa HDPE, PP, MTBE, ABS, EPS, SBR.
- Trung tâm sản xuất hóa chất xanh (green methanol, axit succinic, axit axetic) và nhiên liệu bền vững (SAF) từ nguyên liệu sinh khối (biomass).
- Tổ hợp sản xuất các hóa chất vô cơ: H_2SO_4, HNO_3, các muối amoni, NaOH, H_2O_2, khí công nghiệp...; sản xuất phân bón hòa tan chất lượng cao như SOP (K_2SO_4), MKP (KH_2PO_4).
- Dự án tái chế nhựa phế thải (tái chế chai nhựa PET và tái chế nhiệt phân-pyrolysis nhựa PE, PP,…).
- Lĩnh vực hóa dầu từ khí, liên quan đến chuỗi khai thác, vận chuyển và chế biến dầu khí mỏ Sư Tử Trắng pha 2B, sử dụng cho các dự án chế biến hóa dầu; dự án tách Ethane tại Dinh Cố làm nguyên liệu cung cấp cho tổ hợp hóa dầu Long Sơn (LSP). Đối với nguồn khí và condensate từ mỏ Cá Voi Xanh và Kèn Bầu, đã có phương án nghiên cứu triển khai tổ hợp hóa dầu để sản xuất các sản phẩm nhựa và hóa chất. Nguồn khí Cá Voi Xanh có hàm lượng CO_2 cao, được định hướng sản xuất blue/green methanol.

- Một số ý tưởng về tăng cường chế biến sâu, chuyển đổi sản phẩm theo hướng xanh đang được nghiên cứu triển khai, bao gồm:
  - Kéo dài chuỗi giá trị Aromatics từ Benzene đầu ra của NSRP làm nguyên liệu chế biến sâu, trong đó có chuỗi sản xuất Aniline, MDI, PU và Ethylbenzene, Styrene, Polystyrene.
  - Hình thành, phát triển và hoàn thiện chuỗi giá trị năng lượng điện gió ngoài khơi; sản xuất/lưu trữ/vận chuyển/sử dụng hydrogen xanh/ammonia xanh.

Định hướng hợp tác

Về định hướng hợp tác, PVN chủ trương mở rộng quan hệ đối tác chiến lược với các Tập đoàn hàng đầu trong nước và quốc tế. Theo đó, PVN đã ký kết Thỏa thuận hợp tác với Tập đoàn hóa chất Việt Nam (Vinachem), Tập đoàn công nghiệp cao su Việt Nam (VRG), Tập đoàn công nghiệp than khoáng sản Việt Nam (TKV),… để tận dụng sản phẩm, dịch vụ thế mạnh giữa các bên, hợp tác đầu tư phát triển các dự án tiềm năng. Với các đối tác nước ngoài, PVN ưu tiên thiết lập các liên minh chiến lược với các tập đoàn dầu khí, hóa chất hàng đầu như KBR, SK, Saudi Aramco,… để chuyển giao công nghệ tiên tiến, đặc biệt trong sản xuất hóa chất xanh, nhựa sinh học và vật liệu công nghệ cao, tận dụng lợi thế hội nhập kinh tế và công nghệ. Các hợp tác này không chỉ giúp PVN tiếp cận công nghệ tiên tiến mà còn mở rộng thị trường xuất khẩu.

Kính thưa các đồng chí lãnh đạo, quý vị đại biểu!

Là đơn vị chủ đạo, đóng vai trò quan trọng trong chuỗi cung ứng nguyên liệu để phát triển ngành công nghiệp hóa chất, phù hợp với xu thế chuyển đổi nền kinh tế xanh, bền vững, PVN ý thức được vai trò, trách nhiệm và cam kết trong việc triển khai, thực hiện Chiến lược phát triển ngành công nghiệp hóa chất Việt Nam. Đặc biệt năm 2025 là một mốc quan trọng trong giai đoạn phát triển ngắn hạn của ngành hóa chất Việt Nam, khi nền kinh tế toàn cầu có dấu hiệu phục hồi sau những biến động và Việt Nam tiếp tục hội nhập sâu rộng. Dựa trên xu hướng thị trường, chính sách ưu tiên của Chính phủ và tiềm năng nội tại, một số phân ngành được đánh giá có tiềm năng phát triển mạnh mẽ trong những năm tiếp theo đó là: hóa dầu, phân bón, hóa chất cơ bản, và cao su, với sự đóng góp của PVN, sẽ là động lực quan trọng để hiện thực hóa các mục tiêu phát triển bền vững. Chúng tôi tin tưởng rằng, với các cơ chế thông thoáng từ Chính phủ, quy hoạch hạ tầng có tầm nhìn dài hạn, sự phối hợp chặt chẽ giữa các bộ, ngành, doanh nghiệp, ngành hóa chất Việt Nam sẽ đạt được những bước tiến vượt bậc, góp phần phát triển kinh tế - xã hội, xây dựng đất nước Việt Nam ngày càng hùng cường, thịnh vượng.

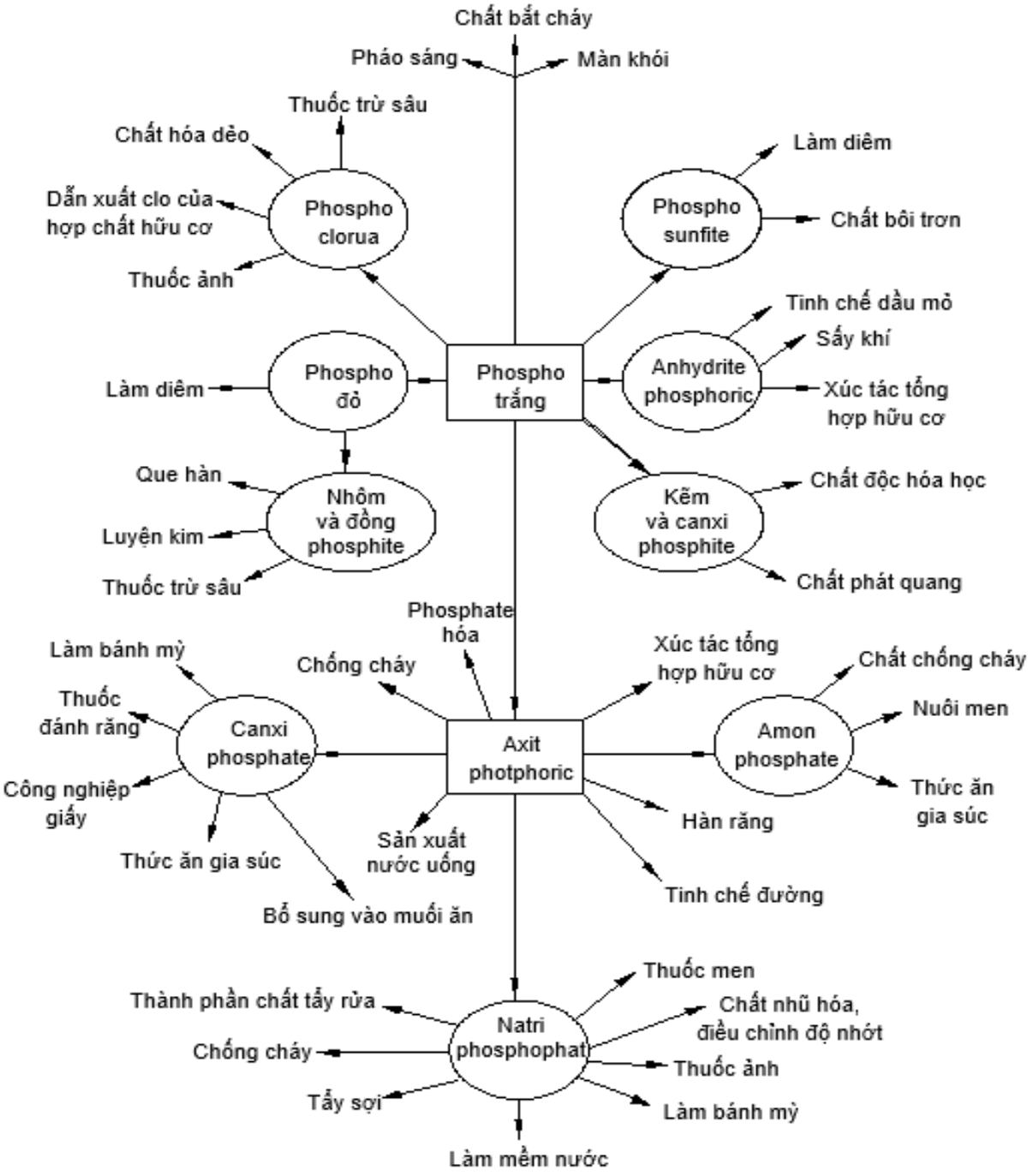
Kính chúc các đồng chí lãnh đạo, các vị khách quý, cùng toàn thể quý vị đại biểu sức khỏe, hạnh phúc và thành công. Chúc Hội nghị thành công tốt đẹp!

Xin trân trọng cảm ơn!

Chế biến quặng apatit thành một số sản phẩm có ứng dụng quan trọng trong công nghiệp và đời sống

La Thế Vinh, Nguyễn Huy Phiêu

Quặng apatit là một trong những loại quặng phosphat quan trọng. Nước ta có nguồn quặng apatit với trữ lượng lớn, là nguyên liệu quan trọng để sản xuất axit phosphoric, phân bón chứa phospho (P_2O_5) và các hợp chất của phospho. Sơ đồ dưới đây cho biết mối quan hệ giữa các hợp chất của phospho và các ứng dụng của chúng.



Từ quặng apatit có thể sản xuất axit phosphoric theo hai phương pháp: phương pháp nhiệt (i) và phương pháp trích ly (ii). Axit H_3PO_4 sản xuất theo phương pháp nhiệt thường có chất lượng tốt hơn axit trích ly.

Từ axit H_3PO_4 có thể sản xuất ra nhiều hợp chất khác của phospho được ứng dụng rộng rãi trong nông nghiệp, công nghiệp và đời sống (xem sơ đồ hình trên).

A. MỘT SỐ MUỐI PHOSPHATE QUAN TRỌNG

1. CANXI PHOSPHATE

1.1. Canxi dihydrogenphosphate

Canxi dihydrogenphosphate-monocanxi phosphate $Ca(H_2PO_4)2.H_2O$ tinh khiết có khối lượng phân tử M = 252,09 và tỷ trọng d = 2,22 g/cm^3. Thuộc hệ tinh thể ba nghiêng (triclinic).

Monocanxi phosphate được sản xuất bằng cách trung hòa axit phosphoric với canxi oxit hoặc hydroxit. Sản phẩm dùng trong thực phẩm và chỉ sản xuất bằng axit phosphoric nhiệt.

Monocanxi phosphate chủ yếu được dùng như một chất tạo men trong sản xuất bột nở. Ngoài ra, còn được ứng dụng bổ sung chất khoáng trong thực phẩm, chất ổn định cho sản phẩm sữa, chất bổ sung cho canxi hydrogenphosphate.

1.2. Canxi hydrogenphosphate

Canxi hydrogenphosphate-dicanxi phosphate, $CaHPO_4$, M = 136,06, kết tinh ở dạng khan, d = 2,89 g/cm^3, cấu trúc ba nghiêng (triclinic), ở dạng ngậm nước, dihydrat, d = 2,32 g/cm^3, có cấu trúc đơn nghiêng (monoclinic). Dạng ngậm nước chuyển hóa chậm thành muối khan ở nhiệt độ 36 ^oC (điểm nóng chảy không tương đẳng). Để sản xuất muối khan cần nhiệt độ cao. $CaHPO_4.2H_2O$ tan trong nước tạo thành kết tủa hydroxyapatit, $Ca_5(PO_4)_3OH$ và hình thành pha nước với nồng độ P_2O_5 tăng cao. Tuy nhiên, sự hòa tan đó xảy ra chậm (220 mg/L CaO và 530 mg/L P_2O_5 ở 25 ^oC).

Nhờ khả năng hấp thụ nước của $CaHPO_4.2H_2O$ cùng với chức năng làm bóng nên $CaHPO_4.2H_2O$ được dùng trong kem đánh răng.

Muối khan được sản xuất bởi quy trình tương tự cho sản xuất muối dihydrat, nhưng kết tủa thực hiện ở nhiệt độ khoảng 80 ^oC. Muối canxi hydrogenphosphate ở dạng dihydrat nhưng đôi khi cũng ở dạng muối khan, chúng được dùng làm chất bổ sung khoáng cho gia súc. Muối dihydrat được dùng trong thành phần của kem đánh răng vì tính chất tăng độ bóng và có độ ráp thấp.

Canxi hydrogenphosphate cũng được dùng trong công nghiệp thực phẩm để bổ sung chất khoáng cho một số sản phẩm và trong công nghiệp dược phẩm để hỗ trợ việc tạo viên và là tác nhân làm dầy, làm phồng.

1.3. Tricanxi phosphate

Tricanxi phosphate $Ca_3(PO_4)_2$ (Whitloctite, mạng tinh thể hình thoi), có M = 310,20, d = 3,14 g/cm^3, độ tan trong nước: 2,5 mg $Ca_3(PO_4)_2$/100 g H_2O ở 25 ^oC. Hai dạng thù hình tinh thể là dạng nhiệt độ cao α và nhiệt độ thấp β, nhiệt độ chuyển hóa 1180 ^oC, nóng chảy ở 1730 ^oC. Trong sản xuất hydroxyapatit hình thành bởi trung hòa hoàn toàn axit phosphoric với vôi ngậm nước, sau đó lọc, sấy khô và nghiền. Tỷ lệ Ca/P phụ thuộc vào điều kiện của quá trình. $Ca_3(PO_4)_2$ tinh khiết có tỷ lệ Ca/P = 1,5 có thể thu được từ hydroxyapatit bằng cách nung ở 900 ^oC. Tuy nhiên, tricanxi phosphate thương mại phần lớn ở dạng hydroxyapatit.

Tricanxi phosphate dùng để bổ sung vào một số chất như muối ăn, đường và phân bón là chất chống kết khối với lượng 1-2%. Tricanxi phosphate cũng dùng trong kem đánh răng chứa canxi hydrogenphosphate để điều chỉnh cường độ bóng.

Tricanxi phosphate và halophosphate như $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl)$ được dùng trong sản xuất chất phát quang.

1.4. Dicanxi diphosphate

Dicanxi diphosphate/canxi pyrophosphate $Ca_2P_2O_7$ có mạng tinh thể trực thoi, với M = 254,11, d = 3,09 g/cm^3, nóng chảy ở 1353 ^oC, thực tế không tan trong nước, nhưng tan trong axit, được sản xuất bằng cách nung khử hydrat $CaHPO_4$ hoặc $CaHPO_4.2H_2O$ ở 700-900 ^oC. Dicanxi diphosphate được dùng làm hỗn hợp trong kem đánh răng đã khử flo vì độ hòa tan thấp và trơ với ion flo.

1.5. Canxi triphosphate

Canxi tripolyphosphate $Ca_5(P_3O_{10})2$ với M = 706,47, thực tế không tan trong nước, được sản xuất ở dạng 8 phân tử nước từ dung dịch canxi clorua bằng cách kết tủa với pentanatri triphosphate. Canxi tripolyphosphate được dùng bổ sung vào những muối hút ẩm như muối ăn để tránh chảy nước và là chất ổn định cho $CaHPO_4.2H_2O$.

2. AMONI PHOSPHATE

Ứng dụng quan trọng nhất của amoni phosphate là làm phân bón. Ngoài ra còn nhiều ứng dụng khác, đặc biệt là chất chống cháy. Sau đây là monophosphate kết tinh hiện hữu trong hệ NH_3-P_2O_5-H_2O:

$NH_4H_2PO_4$	$(NH_4)_2HPO_4$
$NH_4H_2PO_4.H_3PO_4$	$(NH_4)_3PO_4.3H_2O$
$NH_4H_2PO_4.H_3PO_4.H_2O$	$(NH_4)_3PO_4.2(NH_4)_2HPO_4$

Chỉ muối mono- và diamoni phosphate là có ý nghĩa thương mại quan trọng. Các hợp chất $(NH_4)_3PO_4$ và muối kép $(NH_4)_3PO_4.2(NH_4)_2HPO_4$ không ổn định ở nhiệt độ phòng. Chúng bị phân hủy tách ra amoniac và hình thành $(NH_4)_2HPO_4$.

2.1. Amoni dihydrogenphosphate

Monoamoni phosphate $NH_4H_2PO_4$ có M = 115,03, d = 1,80 g/cm^3, cấu trúc tinh thể bốn mặt, điểm nóng chảy 190 ^oC. Độ tan trong nước: 36 g $NH_4H_2PO_4$/100 g H_2O ở 20 ^oC và 120 g ở 80 ^oC. Độ pH của dung dịch nước 1% bằng 4,5. Tinh thể có tính áp điện. Tương phản với tri- và diamoni, monoamoni phosphate rất ổn định (p_{NH3} = 7Pa ở 125 ^oC) và nóng chảy ở 190 ^oC mà không bị phân hủy. Monoamoni phosphate còn được sử dụng làm chất kết dính cho gốm sứ.

2.2. Diamoni hydrogenphosphate

Diamoni hydrogenphosphate $(NH_4)_2HPO_4$, M = 132,07, d = 1,62 g/cm^3, cấu trúc tinh thể đơn nghiêng, điểm nóng chảy 155 ^oC (bị phân hủy), độ tan trong nước: 72 g $(NH_4)_2HPO_4$/100 g H_2O ở 25 ^oC; pH dung dịch 1% của dung dịch nước = 8,0; p_{NH3} = 17 Pa ở 50 ^oC và 1,21 kPa ở 100 ^oC.

Amoni monophosphate được sản xuất bằng cách trung hòa axit phosphoric với amoniac. Axit phosphoric trích ly thô hoặc làm sạch một phần được dùng làm phân bón. Tuy nhiên, axit phosphoric nhiệt sạch thích hợp dùng cho sản xuất muối amoni phosphat thương mại với chất lượng > 99%.

Amoni phosphate hạng thương mại được dùng làm chất chống cháy ở khâu hoàn thiện dệt vải, tác nhân chống cháy cho gỗ và trong hỗn hợp bột dập lửa. Vật liệu được tẩm dung dịch amoni phosphate để tránh cháy âm ỉ. Hiệu quả làm chậm cháy của amoni phosphate là do sự phân hủy chúng thành axit phosphoric và amoniac. Axit phosphoric tạo ra làm xúc tác cacbon hóa của vật liệu cháy như xellulo, vì thế sự hình thành chất dễ cháy như gas bị giảm. Một lớp màng của axit phosphoric ngưng tụ hoặc ultraphosphate được hình thành giúp chắn chất nền với nhiệt và ngăn cản chúng tiếp xúc với oxy của không khí.

2.3. Amoni polyphosphate

Amoni polyphosphate chuỗi ngắn được sản xuất bằng cách trung hòa axit phosphoric với amoniac, tan trong nước và được dùng chủ yếu để sản xuất phân bón dạng lỏng.

Amoni polyphosphate cao phân tử với lượng nhỏ dung dịch nước được dùng để tăng tính năng của chất chống cháy. Năm dạng thù hình với chiều dài chuỗi n > 50 đã được mô tả trong nhiều tài liệu. Các sản phẩm dạng I hoặc dạng II thường được sản xuất cho mục đích thương mại. Áp suất riêng phần của NH_3 của dạng I là 0,053 kPa ở 100 ^oC; 3,19 kPa ở 200 ^oC và 49,5 kPa ở 300 ^oC. Theo chỉ dẫn thực hiện phản ứng ở nhiệt độ thấp, urê hoặc các hợp chất tương tự như melamin được dùng làm nguồn amoni.

$$xH_3PO_4 + xCO(NH_2)_2 \longrightarrow (NH_4PO_3)x + xCO_2 + xNH_3$$

Amoni polyphosphate chuỗi dài được dùng như tác nhân chống cháy, như chất chậm cháy cho sơn, vecni, cho công đoạn hoàn thiện bọt polyurethan và trong chất phủ giảm cháy trên vách ngăn bằng gỗ.

3. NATRI PHOSPHATE

3.1. Mononatri dihydrogenmonophosphate

Mononatri phosphate NaH_2PO_4 với M=119,98, kết tinh ở dạng khan và cả dạng ngậm một nước và hai nước. pH của dung dịch 1% bằng 4,5. Muối khan bị phân hủy nhiệt từ 169 ^oC đến 240 ^oC với sự tách nước và hình thành $Na_2H_2PO_4$.

Axit phosphoric nhiệt thích hợp để sản xuất mononatri phosphate. Axit trích ly ít phù hợp vì các tạp chất chỉ bị kết tủa từng phần khi trung hòa bằng sođa hoặc xút ở giai đoạn đầu, sau đó phải tái kết tinh bổ sung mới đạt yêu cầu độ sạch của muối phosphate.

Do tính axit của chúng, muối mononatri phosphate được dùng làm tác nhân xử lý bề mặt kim loại và là thành phần của chất tẩy rửa axit. Hỗn hợp của mono- và dinatri phosphate được dùng làm chất đệm trong dải pH 5-8, đặc biệt trong quy trình hoàn thiện dệt vải. Mononatri phosphate cũng thường được bổ sung để điều chỉnh độ kiềm khi tinh chế nước bằng trao đổi ion. Mononatri phosphate dùng để cung cấp chất khoáng cho vật nuôi và như một chất ổn định pH cho xúp và nước ép trái cây trong lĩnh vực thực phẩm. Mononatri phosphate còn được dùng làm nguyên liệu đầu cho sản xuất dinatri diphosphate và phosphate ngưng tụ bậc cao hơn.

3.2. Dinatri hydrogenmonophosphate

Dinatri phosphate Na_2HPO_4 có M = 141,97, kết tinh cả ở dạng khan và dạng 2, 7, 8 và $12H_2O$. Cấu trúc tinh thể bao gồm các anion HPO_4^{2} sắp xếp chặt chẽ theo hình lục giác với các cation Na^+ chiếm các kẽ bát diện và tứ diện.

Muối khan Na_2HPO_4, $Na_2HPO_4.2H_2O$ và $Na_2HPO_4.12H_2O$ là những mặt hàng thương mại. Dinatri phosphate kết hợp với mononatri phosphate dùng để chuẩn bị hỗn hợp đệm. Một ứng dụng khác là dùng để xử lý nước cấp cho nồi hơi, làm phụ gia cho chất tẩy rửa, làm thức ăn khoáng cho vật nuôi. Trong công nghiệp thực phẩm dinatri phosphate được dùng trong sản xuất sữa cô đặc và các sản phẩm cô đặc khác như bột sữa và kem để tránh đông tụ bởi nhiệt. Ứng dụng khác của Na_2HPO_4 là dùng trong công nghiệp dệt lụa. Dinatri phosphate còn dùng làm nguyên liệu đầu cho sản xuất tetranatri phosphate và cùng với mononatri phosphate để sản xuất phosphate ngưng tụ bậc cao hơn.

3.3. Trinatri phosphate

Trinatri phosphate Na_3PO_4, M = 163,95 kết tinh ở dạng khan và dạng ngậm 1/2, 6, 8 hoặc $12H_2O$. Độ pH của dung dịch nước 1% bằng 11,9. Dạng $12H_2O$ thường kết tinh từ dung dịch nước với lượng dư NaOH. Sản phẩm sẽ thu được với hỗn hợp trong khoảng từ $Na_3PO_4.12H_2O.1/4NaOH$ đến $Na_3PO_4.12H_2O.1/7NaOH$, phụ thuộc vào hỗn hợp của dung dịch đầu và nhiệt độ. Hợp chất hợp thức $Na_3PO_4.12H_2O$ không bền trong dung dịch nước và do đó chỉ có thể thu được bởi hydrat hóa đẳng nhiệt của các dạng hydrat khác, không phụ thuộc vào NaOH. Phụ thuộc vào phối trộn, dạng kết tinh ngậm $12H_2O$ bị hòa tan ở 70-74 ^oC trong dung dịch chúng hydrat hóa.

Khi bổ sung một vài hợp chất natri khác như NaOCl, NaCl, $NaNO_3$ vào NaOH sẽ hình thành muối kép với trinatri phosphate. Trong số này, hợp chất bổ sung với natri hypoclorua (trinatri phosphate clorua hóa) có ý nghĩa thương mại quan trọng.

Trinatri phosphate có phản ứng kiềm mạnh trong môi trường nước, đó là nguyên nhân để xà phòng hóa chất béo. Do tính chất khử chất bẩn và chất béo nên chúng được dùng làm tác nhân tẩy rửa công nghiệp cho phụ tùng máy móc, quần áo bảo hộ, can đựng sữa, bát đĩa và chai lọ. Trinatri phosphate cũng được dùng xử lý bề mặt nhôm để được độ bóng cần thiết.

Trinatri phosphate là tác nhân chuẩn để làm mềm nước, đặc biệt nước cấp cho nồi hơi. Các ion như Ca^{2+} hoặc Mg^{2+} phản ứng với trinatri phosphate thành phosphate không tan trong nước, bùn kết tủa được loại bằng cách lắng hoặc lọc trước khi cấp nước cho nồi hơi:

$$3Ca(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6NaHPO_3$$

$$3MgSO_4 + 2Na_3PO_4 \longrightarrow Mg_3(PO4)_2 + 3Na_2SO_4$$

Trinatri phosphate cũng dùng để loại bỏ chất rắn thải từ nước xử lý bằng trao đổi ion hoặc quá trình kết tủa. Ưu điểm là những kết tủa phosphate này không đóng cặn và dễ dàng loại bỏ. Hơn thế nữa, một chút phosphate dư thừa trong nước nồi hơi làm giảm ăn mòn do hình thành lớp bảo vệ của ion phosphate.

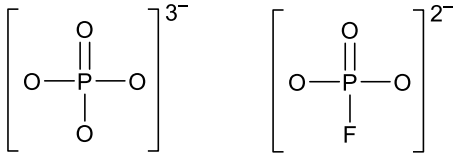
3.4. Trinatri phosphate clo hóa

Trinatri phosphate clo hóa $Na_3PO_4.1/4NaOCl.11H_2O$, độ pH của dung dịch nước 1% bằng 11,8. Hợp chất trinatri phosphate với natri hypoclorit thường được sản xuất theo vài quy trình tương tự như sản xuất trinatri phosphate nhưng thay một phần xút cần thiết bằng NaOCl. Do chứa clo hoạt tính nên trinatri phosphate clo hóa có tính tẩy trắng và diệt khuẩn, rất hiệu quả tẩy chất bẩn và chất béo. Vì vậy, chúng được dùng như chất làm sạch. Sản phẩm được ưa dùng ở Mỹ, nơi thường dùng trong máy rửa bát và trong thiết bị vệ sinh.

3.5. Natri monoflophosphate

Natri monoflophosphate Na_2PO_3F với M = 144 là bột không mùi màu trắng. Độ tan trong nước là 25 g/100 H_2O ở 25 ^oC. Biểu đồ pha $NaPO_3$-NaF biểu thị sự chuyển hóa đa hình của Na_2PO_3F ở 370 ^oC và 410 ^oC. Muối nóng chảy tương đẳng ở 635 ^oC; kéo dài thời gian ủ nhiệt Na_2PO_4F sẽ thu được pyrophosphate. Sự thủy phân xảy ra khi có mặt của độ ẩm không khí hay trong dung dịch:

$$Na_2PO_4F + H_2O \rightleftharpoons HF + Na_2HPO_4$$



Cấu trúc của Natri Monoflophosphate

Natri monoflophosphate được sử dụng rất phổ biến trong kem đánh răng. Chúng được dùng như chất mang ion flo, mang tính chất đề phòng. Trong xây dựng và công nghiệp dược dùng ít hơn. Sản phẩm thương mại chứa hàm lượng monoflophosphate ít nhất 95% và hàm lượng florua tự do khoảng 1%.

Trong phân tích hóa học, sự xác định PO_3F^{2-} dựa trên cơ sở của Ag_2PO_3F, khác với AgF, nó không tan trong nước. Do vậy xác định PO_3F^{2-} cần theo phương pháp khối lượng hoặc chuẩn độ. Cũng có thể xác định PO_3F^{2-} bằng sắc ký ion.

3.6. Natri phosphate ngưng tụ

Natri phosphate ngưng tụ hình thành bởi ngưng tụ hai hoặc nhiều đơn vị hydrogenphosphate thành dạng phosphate có cấu trúc chuỗi hoặc tuần hoàn với sự loại bỏ nước, thường dùng nhiệt. Thí dụ, tetranatri diphosphate (gọi là natri pyrophosphate thương mại) hình thành từ hai mol Na_2HPO_4 khi tăng nhiệt:

Nhiều ứng dụng của polyphosphate dựa trên tác dụng keo tụ. Có hiệu ứng này vì polyphosphate bản thân tỏ ra không có tính chất keo tụ ở dạng tinh khiết, trong dung dịch nước. Chủ yếu, hiệu quả do hấp phụ của các anion polyphosphate trên các phần tử huyền phù hoặc nhũ hóa, chúng mang điện và do thay đổi đặc tính lý hóa.

Tác dụng phân tán của polyphosphate là một trong những hiệu ứng nổi bật nhất. Giảm độ nhớt, thường xảy ra đồng thời, có liên quan trực tiếp đến hiệu ứng này. Ví dụ, chất rắn, bột dai như bari sulfat ($BaSO_4$) có thể chuyển thành huyền phù trơn chảy, ổn định do thêm lượng nhỏ muối này. Huyền phù cao lanh có hàm lượng chất rắn cao và độ nhớt thấp có thể dùng với lượng nhỏ polyphosphate.

Sự cải thiện khả năng chống lắng đọng của chất bẩn trong quá trình giặt là bởi polyphosphate cũng có thể quan tâm như làm ổn định huyền phù. Mặc dù polyphosphate bản thân không phải là chất hoạt động bề mặt và không là chất nhũ hóa, chúng chỉ làm tăng hoạt tính bề mặt của tác nhân thấm nước. Có lẽ, hiệu ứng này do tính phân tán của chất hoạt động bề mặt.

Sự pepti hóa protein là hiệu ứng hóa keo khác. Chúng đóng vai trò quan trọng trong sản xuất phomat và trong chế biến thịt. Protein bị phân giải từng phần bởi polyphosphate và chuyển hóa vào dung dịch.

Trong nhiều trường hợp hiệu ứng phân tán của polyphosphate là do sự hấp phụ và được bổ khuyết bởi tính ổn định do loại bỏ những tác nhân cản trở (liên kết canxi).

3.7. Natri diphosphate

Các muối natri diphosphate (pyrophosphate) sau đây đã biết như các hợp chất kết tinh:

$NaH_3P_2O_7$	$Na_3HP_2O_7.H_2O$
$Na_2H_2P_2O_7$	$Na_3HP_2O_7.9H_2O$
$Na_2H_2P_2O_7.6H_2O$	$Na_4P_2O_7$
$Na_3HP_2O_7$	$Na_4P_2O_7.10H_2O$

Trong số này chỉ có muối dinatri diphosphate và tetranatri diphosphate là được sản xuất ở quy mô lớn.

a. Dinatri dihydrogendiphosphate

Dinatri diphosphate hay natri pyrophosphate axit $Na_2H_2P_2O_7$ có M = 221,97, d = 2,31 g/cm^3. Độ tan trong nước ở 20 ^oC là 13 g $Na_2H_2P_2O_7$/100 g H_2O và ở 80 ^oC là 20 g. Độ pH của dung dịch nước 1% là 4,1. Thường sản phẩm thượng mại là muối khan ở dạng bột không hút ẩm. Dạng ngậm 6 phân tử nước $Na_2H_2P_2O_7.6H_2O$ d = 1,85 g/cm^3 kết tinh từ dung dịch nước ở dưới 27 ^oC. Trên nhiệt độ này chuyển thành dạng khan.

Dinatri dihydrogendiphosphate được sản xuất từ natri dihydrogenphosphate bởi nhiệt ở 200-250 ^oC:

$$2NaH_2PO_4 \longrightarrow Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$$

Dinatri diphosphate được dùng như một chất mang axit trong đóng gói bột, dùng để cải thiện tính chất trơn chảy của bột mỳ, điều chỉnh pH và trong sản phẩm chăm sóc răng miệng tránh hình thành cao răng.

b. Tetranatri diphosphate

Tetranatri pyrophosphate $Na_4P_2O_7$ là muối natri pyrophosphate trung tính, có M = 265,91, d = 2,50 g/cm^3, điểm nóng chảy 985 ^oC. Độ tan trong nước ở 20 ^oC là 5 g $Na_4P_2O_7$/100 g H_2O, ở 80 ^oC là 35 g. pH của dung dịch nước 1% bằng 10,4. Sản phẩm thương mại thông thường là muối khan, bột màu trắng, không hút ẩm. Tuy nhiên, khi tiếp xúc với chất ẩm chúng tạo thành $Na_4P_2O_7.10H_2O$.

Dạng ngậm $10H_2O$, $Na_4P_2O_7.10H_2O$ với d = 1,83 g/cm^3, điểm nóng chảy 79,5 ^oC (với sự mất nước) cũng là dạng thương mại nhưng ở quy mô nhỏ hơn. Chúng kết tinh từ dung dịch nước dưới điểm nóng chảy. $Na_4P_2O_7$ khan có 5 dạng đồng hình khác nhau với nhiệt độ chuyển hóa giữa 400 ^oC và 545 ^oC. Chỉ có dạng nhiệt độ thấp là bền ở dưới 400 ^oC.

Tetranatri diphosphate được sản xuất bằng cách nung dinatri hydrogenphosphate ở 300-900 ^oC:

$$2Na_2HPO_4 \longrightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O$$

Tetranatri diphosphate được dùng trong chất tẩy rửa và làm sạch, trong xử lý bề mặt kim loại và trong dung dịch khoan dầu để điều chỉnh độ nhớt. Trong lĩnh vực thực phẩm, $Na_4P_2O_7$ được dùng như một thành phần của bánh pudding lạnh và kem để điều chỉnh tính đồng nhất. Một ứng dụng quan trọng khác là dùng làm chất ổn định cho kem đánh răng trên cơ sở canxi hydrogenphosphate.

c. Pentanatri triphosphate

Pentanatri triphosphate hay natri triphosphate hoặc natri tripolyphosphate là một hợp chất phosphate thương mại rất quan trọng.

Pentanatri triphosphate $Na_5P_3O_{10}$, M = 367,93; độ tan của hexahydrat trong nước ở 20 ^oC là 14,6 g $Na_5P_3O_{10}$/100 g H_2O, ở 80 ^oC là 23,7 g; pH của dung dịch nước 1% bằng 9,7. Nhiều gợi ý về cải biến quá trình thương mại đã được đăng tải trên nhiều tài liệu, hướng vào sản xuất pentanatri phosphate với những tính chất ứng dụng đặc biệt và liên quan tới sản xuất biến thể nhiệt độ thấp, đạt được khối lượng đổ đống thấp, và tăng khả năng chống mài mòn. Sản phẩm ngậm nước được sản xuất để cải thiện tính tan.

3.8. Natri polyphosphate ngưng tụ

Nếu hỗn hợp NaH_2PO_4 và Na_2HPO_4 với tỷ lệ > 1:2 được nung nóng đến khi hết nước cấu trúc sẽ hình thành hỗn hợp polyphosphate có chiều dài chuỗi khác nhau. Độ ngưng tụ *n* (số trung bình của nguyên tử P trên mỗi phân tử) được dùng để chỉ đặc tính của sản phẩm. Các sản phẩm thủy tinh, vô định hình thu được

bằng cách làm lạnh nhanh hỗn hợp nóng chảy đó. Phosphate thủy tinh hay phosphate nóng chảy có ý nghĩa thương mại quan trọng. Những sản phẩm với n = 4 (tetraphosphate) đến n = 23 (muối Graham) được sản xuất tùy theo mục đích sử dụng.

Ứng dụng của natri phosphate ngưng tụ

a. Dùng xử lý nước

Monophosphate dạng hòa tan kết tủa với chất làm cứng nước, do đó được dùng như tác nhân kết tủa trong việc làm mềm nước. Tuy nhiên, hiệu quả làm mềm nước của phosphate ngưng tụ là do khả năng trao đổi ion với cation. Hiệu quả làm mềm nước và khả năng che các ion kim loại nặng được dùng theo nhiều cách khác nhau.

Ví dụ, polyphosphate, đặc biệt phosphate nóng chảy được dùng trong công nghiệp dệt để tẩy trắng, nhuộm và hoàn thiện dệt. Trong các ứng dụng này, những ưu điểm tăng thêm là thể hiện các tính chất khác của phosphate, nghĩa là khả năng phân tán của chúng.

Phosphate nóng chảy cũng được dùng như vai trò của monophosphate trong điều kiện nước cấp cho nồi hơi. So sánh với monophosphate, polyphosphate có ưu điểm như khi bổ sung vào nước cấp chúng giữ chất rắn ban đầu trong dung dịch. Sự phân rã thủy phân thành monophosphate chỉ xảy ra ở nhiệt độ tăng cao trong nồi hơi. Như vậy, chất rắn bị kết tủa và có thể thải ra như bùn.

Tính chất quan trọng khác của polyphosphate trong thực tế là khả năng tránh đóng cặn canxi cacbonat, dù ở nồng độ thấp. Hiệu quả này được ứng dụng trong xử lý ngưỡng phosphate của nước uống, nghĩa là trong hệ thống nước công cộng, nước nóng hoặc trong hệ thống nước lạnh công nghiệp. Lượng phosphate thường cần 2-5 g/m^3 nước, thấp hơn lượng cần thiết để tạo phức với chất làm cứng nước. Theo cách này, sự kết tủa canxi cacbonat cần ngăn ngừa hoàn toàn ở nhiệt độ tiết chế và độ cứng của nước với giá trị pH bình thường. Ở nhiệt độ tăng cao và độ cứng cao hơn tinh thể phát triển bị cản trở việc có thể hình thành lớp cặn bám dính không bền. Điều đó chứng tỏ sự phát triển của hạt nhân tinh thể bị dừng lại hoặc bị chậm đáng kể do hấp phụ các ion polyphosphate.

Vấn đề ngưỡng phosphate rất quan trọng trong những quá trình cần nồng độ phosphate không được quá giới hạn nhất định vì nếu không thì kết tủa phosphate bắt đầu chậm lại. Chúng chỉ có thể tái hòa tan ở nồng độ cao hơn do tạo phức. Phosphate nóng chảy với chuỗi dài như muối Graham được dùng trong hệ thống nước quy mô lớn. Chúng được bổ sung vào hệ thống nước với dung dịch 2-5%. Canxi natri polyphosphate nóng chảy được dùng nhiều trong hệ thống nhỏ hơn và trong các nhà riêng. Chúng được nạp ở dạng cục vào hệ thống khóa trong đường ống chính để hòa tan dần khi nước chảy qua.

Ưu điểm nữa của xử lý theo ngưỡng phosphate là hiệu quả chống ăn mòn do hình thành lớp sắt canxi phosphate dày, dính chặt. Các muối phosphate cũng tác dụng như chất ức chế ăn mòn cho đồng, kẽm và nhôm.

b. Sản xuất chất tẩy rửa và làm sạch

Những ứng dụng quan trọng nhất của polyphosphate là dùng trong chất tẩy rửa và tác nhân làm sạch. Pentanatri triphosphate được gọi với tên rất phổ biến là natri tripolyphosphate (STPP) là sản phẩm quan trọng nhất cho đến nay. Chất tẩy rửa tổng hợp chứa 30-40% pentanatri triphosphate. Phosphate nóng chảy ngưng tụ bậc cao hơn cũng được dùng trong chất làm sạch đặc biệt và chế phẩm vệ sinh cá nhân.

Triphosphate thể hiện một số tác dụng trong quá trình giặt là. Trước tiên, chúng làm mềm nước do che những ion kim loại kiềm thổ và ngăn sự lắng căn trên vải. Ngoài ra, triphosphate ngăn ngừa đóng cặn trong máy giặt. Hơn nữa, khả năng phân tán rõ rệt của triphosphate và hiệu quả ổn định huyền phù là rất quan trọng trong quá trình giặt rửa. Phosphate ngưng tụ làm tăng hoạt tính bề mặt của các chất tẩy rửa và làm tăng tác dụng tẩy rửa (tác dụng hiệp đồng).

Muối $Na_5P_3O_{10}$ cũng dùng trong chất tẩy rửa bát tự động, chúng chứa 20-50% pentanatri triphosphate. Trong ứng dụng này, triphosphate được dùng đặc biệt do tính chất làm mềm nước và phân tán ở phạm vi pH thuận lợi.

c. Trong công nghiệp thực phẩm

Khả năng ứng dụng đa năng của phosphate ngưng tụ trong sản xuất và chế biến thực phẩm chủ yếu là do tính chất trao đổi ion và keo tụ của chúng.

Trong sản xuất pho mát đã chế biến, phosphate ngưng tụ được dùng như muối nóng chảy. Trong quá trình sản xuất, canxi cazeinat sẽ chuyển hóa nhờ natri polyphosphate thành natri cazeinat và bị peptit hóa. Huyền phù ổn định được hình thành từ sản phẩm này cùng với chất béo của sữa, sẽ phân tán tốt khi nóng chảy cùng những chất hòa tan trong pha nước. Polyphosphate với chuỗi trung bình thích hợp dùng trong trường hợp này. Với phạm vi nhỏ, mono- và diphosphate được thêm vào như chất điều chỉnh và muối đệm.

Polyphosphate cũng được dùng trong sản xuất sản phẩm sữa đặc như sữa cô đặc và sữa bột, đặc biệt để tránh kết cục của cazein do khử hoạt tính của ion canxi.

Hơn nữa, tính chất phân tán và liên kết canxi của polyphosphate được dùng trong sản xuất bánh puding, kem, sản phẩm sữa đã hớt bọt và ứng dụng như chất ổn định cho patê và như chất điều chỉnh gel hóa.

Polyphosphate cũng dùng để tránh đông tiết trong việc chế biến tiết từ tiết động vật bị giết mổ trong quá trình trộn phụ gia.

Polyphosphate làm phân rã và pepti hóa anbumin. Chúng tác dụng tương tự chất làm chậm nhịp tim tự nhiên, có trong nội tạng sống nhưng không có trong thịt. Hiệu ứng này của polyphosphate, đặc biệt là diphosphate được dùng trong sản xuất xúc xích nướng hoặc luộc, thịt xông khói để tránh giảm chất lượng do trao đổi trong cấu trúc protein và làm mất nước cấu trúc.

d. Hỗ trợ nướng

Dinatri dihydrogendiphosphate được sử dụng rộng rãi như chất mang axit trong bột nướng, đặc biệt ở châu Âu. Ở nhiệt độ tiết chế chúng không phản ứng với $NaHCO_3$ chứa trong bột nướng khi chế biến hoặc bảo quản lượng lớn bột nhào. Diphosphate axit phản ứng với natri hydrogencacbonat chỉ trong quá trình nướng và bốc hơi cacbon dioxit và hình thành dinatri monophosphate không mùi vị. Ở Mỹ, $Na_2H_2P_2O_7$ chỉ dùng cho những sản phẩm nướng cao cấp, về phương diện khác, monocanxi phosphate $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$ được dùng nhiều. Vì khả năng phản ứng cao của chúng với natri hydrogencacbonat, monocanxiphosphate thường trộn với natri alumin sulfat $NaAl(SO_4)_2$, chúng chỉ phản ứng ở nhiệt độ nướng. Ngoài ra, chúng được bổ sung vào bột mỳ như chất "cải tiến" trong nướng bánh mỳ.

Natri aluminphosphate hỗn hợp của $NaH_{14}Al_3(PO_4)_8.4H_2O$ và $Na_3H_{15}Al_2(PO_4)_8$ hiện được dùng ở Mỹ như chất mang axit trong bột nướng. Chúng phản ứng kém hơn monocanxiphosphate và thể hiện đầy đủ hiệu quả của chúng như tác nhân làm phồng chỉ ở nhiệt độ nướng. Đó là ưu điểm đặc biệt rất thích hợp lúc trước khi kết thúc việc trộn.

e. Các ứng dụng khác

Polyphosphate được sử dụng như chất phân tán và ổn định huyền phù chất màu, đặc biệt trong sơn nhũ, để nâng cao khả năng phủ và tăng tính ổn định khi tồn trữ. Khả năng quét được cải thiện nhờ hiệu quả giảm độ nhớt. Những ưu điểm này cũng được ứng dụng trong nhuộm vải và sơn cũng như trong công nghiệp giấy để loại bỏ chất nhựa và cải thiện của các chất phủ và làm đầy. Polyphosphate với số phân tử từ trung bình đến cao có tính axit yếu được dùng trong công nghiệp thuộc da như tác nhân trong tiền thuộc tananh thực vật để cải thiện quá trình thuộc và chất lượng da trong thuộc crôm. Phương thức tác dụng của ứng dụng này chủ yếu do hình thành muối của anion polyphosphate với nhóm amino của colagen trong da. Ngoài ra, tác dụng che của polyphosphate sẽ làm mờ những dấu vết của vôi và sắt.

4. KALI PHOSPHATE

4.1. Kali monophosphate

Các dạng kali có trong monophosphate sau đây:

KH_2PO_4	$KH_2PO_4.H_3PO_4$
$KH_2PO_4.2K_2HPO_4.H_2O$	$KH_2PO_4.3K_2HPO_4.2H_2O$
K_2HPO_4	$K_2HPO_4.3H_2O$
$K_2HPO_4.6H_2O$	
K_3PO_4	$K_3PO_4.3H_2O$
$K_3PO_4.7H_2O$	$K_3PO_4.9H_2O$

Nói chung, các muối kali tan nhiều trong nước hơn các muối natri monophosphate tương ứng. Monokali dihydrogenphosphate KH_2PO_4 là một ví dụ; chúng hòa tan ít hơn các muối kali monophosphate khác và mononatri phosphate.

Độ pH dung dịch nước 1% của KH_2PO_4 là 4,5, của K_2HPO_4 là 9,1 và K_3PO_4-11,8. Tương tự các muối rubidi và xexi tương ứng, kali dihydrogenphosphate có dạng của tinh thể sắt điện (T_{kt} của KH_2PO_4 -151 ^oC). Dihydrogenphosphate kiềm (K, Rb, Cs, NH_4) thể hiện tính áp điện.

Sản xuất

Kali monophosphate được sản xuất theo quá trình tương tự như muối natri tương ứng, nghĩa là từ axit phosphoric và kali hydroxit. Đối với KH_2PO_4, kali clorua rẻ hơn nên cũng được dùng thay cho KOH. Một vài phương pháp nghiên cứu loại bỏ lượng hydrogen clorua hình thành, như trao đổi ion, amin bậc ba chuỗi dài hoặc chưng với octan. Vấn đề kinh tế phụ thuộc vào việc sử dụng hydrogen clorua.

Sử dụng

Kali phosphate KH_2PO_4 và K_2HPO_4 được dùng trong lĩnh vực thực phẩm để tăng chất khoáng cho nước ép trái cây, và như chất ổn định trong sản phẩm sữa. Kali dihydrogenphosphate được dùng làm chất dinh dưỡng cho nấm và thực vật thân - rễ. Tinh thể KH_2PO_4 được dùng cho bộ trấn động áp điện. Dikaliphosphate thích hợp làm chất đệm trong khoảng pH = 9, như là để điều chỉnh pH của hỗn hợp glycol-nước trong hệ thống làm mát của động cơ ô tô để tránh ăn mòn. Mono- và dikaliphosphate được dùng để chế biến sâu thành kali polyphosphate.

4.2. Tetrakali diphosphate

Tetrakali diphosphate $K_4P_2O_7$ M = 330,35, kết tinh ở dạng khan và mono-, trihydrat. Muối khan và monohydrat hút ẩm mạnh. Độ tan trong nước của $K_4P_2O_7$ là 187 g/100 g H_2O ở 25 ^oC, pH dung dịch nước 1% là 10,3.

Tetrakali diphosphate được sản xuất theo những phương pháp tương tự như muối natri, như khử nước K_2HPO_4 ở 350-460 ^oC. Tương tự các muối polyphosphate kim loại kiềm khác, $K_4P_2O_7$ cũng có tính chất phân tán cũng như khả năng liên kết với các cation đa hóa trị và giữ chúng trong dung dịch. Mặc dù giá thành cao, tetrakali diphosphate vẫn thích hợp dùng làm chất liên kết trong công thức chất tẩy rửa dạng lỏng với hàm lượng 20-25% diphosphate và khoảng 50% nước cùng với những chất hoạt tính tẩy rửa. Lý do chủ yếu là độ tan trong nước cao hơn muối natri và sự ổn định thủy phân của anion diphosphate.

Kali diphosphate cũng được dùng làm chất ổn định trong thực phẩm và để tránh hình thành cao răng. Việc sử dụng làm chất xúc tác trong sản xuất cao su Buna đã được giới thiệu trong một số ấn phẩm thông tin.

4.3. Pentakali triphosphate

Pentakali triphosphate $K_5P_3O_{10}$ M = 448,43, điểm nóng chảy 614,5 ^oC (bị phân hủy), kết tinh ở dạng khan và dihydrat. Muối khan hút ẩm mạnh. Độ tan trong nước ở 20 ^oC khảng 200 g/100 g H_2O; pH dung dịch nước 1% bằng 11,5. Tương tự hợp chất natri tương ứng, pentakali triphosphate được sản xuất từ 2 mol K_2HPO_4 và 1 mol KH_2PO_4. Chúng được dùng làm chất liên kết trong chất tẩy rửa dạng lỏng.

4.4. Muối kali Kurrol

Muối kali Kurrol là kali polyphosphate cao phân tử $(KPO_3)_x$, M = $(118,09)_x$, với x có thể từ 400 đến 20.000 phụ thuộc vào điều kiện điều chế, d = 2,26 g/cm^3, nhiệt độ nóng chảy 813 ^oC. Mặc dù polyphosphate đích thực với cấu trúc chuỗi, nhưng thường gọi với tên không chuẩn là kali metaphosphate trong nhiều tài liệu. Muối Kurrol không tan trong nước nguyên chất. Tuy nhiên, khi có mặt các ion kim loại kiềm khác, đặc biệt Na^+, chúng hòa tan tạo thành gel dính.

Muối kali Kurrol chủ yếu được sản xuất bởi nhiệt ở 350-500 ^oC từ KH_2PO_4 trong lò quay. Theo quá trình khác $(KPO_3)_x$ được sản xuất bằng cách phun dung dịch nước KH_2PO_4 trong dòng khí nóng ở nhiệt độ 330-390 ^oC. Do tác dụng phân tán tốt, muối Kurrol được dùng như chất phụ gia trong xà phòng và các tác nhân làm sạch.

5. BO PHOSPHATE

Bo phosphate BPO_4, M = 105,79, d = 2,80 g/cm^3, tinh thể tứ diện, màu trắng, kết tinh rắn ở 1450 ^oC không bị phân hủy. Ngoài ra có sản phẩm khan, ngậm nước với 3, 4 và 6 phân tử H_2O. Dạng ngậm nước hòa tan nhanh trong nước và thủy phân cho các axit tương ứng. Muối khan cũng thủy phân nhưng rất chậm. BPO_4 có cấu trúc crictobalit gồm lần lượt các tứ diện BO_4 và PO_4 liên kết qua các nguyên tử oxy chung thành mạng ba chiều.

Bo phosphate được sản xuất bởi phản ứng giữa axit boric với axit phosphoric 85% sau đó khử nước ở trên 1000 ^oC. Sản phẩm có bề mặt riêng lớn thu được bằng nhiệt ở 120-130 ^oC giữa phản ứng của tri-n-propyl với axit phosphoric. Việc bổ sung nhôm hydroxit trong hỗn hợp với etylendiamin và etyl axetat hoặc trong hỗn hợp clorua oxit nhôm/ure cũng có hiệu quả tương tự.

Bo phosphate được dùng trong hóa học hữu cơ làm xúc tác trong tổng hợp nhiều chất khác nhau, đặc biệt trong hydrat hóa, khử nước, izome hóa và các phản ứng amin hóa, trong công nghiệp gốm sứ được dùng làm chất mang axit boric và phosphate.

B. MỘT SỐ HỢP CHẤT QUAN TRỌNG CỦA PHOSPHOR

1. PHOSPHOR TRIBROMIDE (PBr_3)

Đây là một chất lỏng không màu, bốc khói trong không khí ẩm do thủy phân. Nó được sử dụng trong phòng thí nghiệm để chuyển đổi rượu thành alkyl bromide. PBr_3 được điều chế bằng cách cho phosphor đỏ dư phản ứng với brom. Phosphor dư thừa được sử dụng để ngăn ngừa sự hình thành PBr_5.

$$2\ P + 3\ Br_2 \rightarrow 2\ PBr_3$$

Phản ứng quan trọng nhất của PBr_3 là với alcohol, nơi nó thay thế một nhóm OH bằng một nguyên tử brom để tạo ra một alkyl bromide. Cả ba bromide đều có thể được chuyển. $PBr_3 + 3\ ROH \rightarrow 3\ RBr + HP(O)(OH)_2$.

Việc sử dụng chủ yếu cho phosphor tribromide là để chuyển đổi alcohol bậc một hoặc bậc hai thành alkyl bromide. PBr_3 thường cho năng suất cao hơn acid hydrobromic và nó tránh được các vấn đề về sắp xếp lại cation cacbon - ví dụ ngay cả neopentyl bromide có thể được tạo ra từ alcohol với năng suất 60%.

Một ứng dụng khác của PBr_3 là làm chất xúc tác cho sự α-brom hóa của các acid cacboxylic.

Trên quy mô thương mại, phosphor tribromide được sử dụng trong sản xuất dược phẩm như alprazolam, methohexital và fenoprofen. Nó cũng là một tác nhân ngăn chặn hỏa hoạn tiềm năng được quảng cáo dưới tên PhostrEx.

2. PHOSPHOR TRICHLORIDE (PCl_3)

PCl_3 là một hóa chất công nghiệp quan trọng, được sử dụng để sản xuất hợp chất hữu cơ phospho cho nhiều ứng dụng. Sản lượng phospho trichloride trên thế giới đạt mốc vượt quá 1/3 triệu tấn. Phospho trichloride được điều chế phục vụ ngành công nghiệp bằng cách tạo phản ứng giữa clo với dung dịch phospho trắng trong phospho trichloride, đi kèm với việc loại bỏ PCl_3 liên tục khi nó được hình thành (để tránh tạo thành hợp chất PCl_5 không mong muốn):

$$P_4 + 6\ Cl_2 \rightarrow 4\ PCl_3$$

Sản xuất công nghiệp hợp chất phospho trichloride được kiểm soát theo Công ước vũ khí hóa học, trong đó nó được liệt kê trong danh biểu thứ 3.

3. CANXI PHOSPHIDE (Ca_3P_2):

Ca_3P_2 tồn tại dưới dạng tinh thể màu nâu đỏ hoặc khối xám. Canxi phosphide được sử dụng như thuốc diệt chuột. Các thuốc diệt côn trùng tương tự khác, cũng tương tự hợp chất canxi phosphide là kẽm phosphide và nhôm phosphide. Canxi phosphide cũng được sử dụng trong các pháo hoa, ngư lôi, các ngọn lửa pháo hoa tự thiêu và các loại đạn dược kích hoạt khác nhau.

4. PHOSPHOR SESQUISULFIDE (P_4S_3):

Hợp chất được phát triển vào năm 1898 như là một loại diêm không gây nguy hiểm cho sức khoẻ với thành phần có chứa phosphor trắng. Hợp chất này tồn tại dưới dạng thức là một chất rắn màu vàng, cũng là một trong hai loại phospho sulfide được sản xuất thương mại. Nó là một thành phần của các loại "diêm có thể đánh lửa bất kỳ nơi nào".

5. PARATHION ($C_{10}H_{14}NO_5PS$)

Parathion là một hợp chất phosphate hữu cơ có công thức $C_{10}H_{14}NO_5PS$. Trong công nghiệp, các ngành nông nghiệp và sản xuất hóa chất là hai lĩnh vực chính sử dụng parathion. Đặc biệt, trong ngành nông nghiệp, parathion được dùng rộng rãi trong sản xuất thuốc trừ sâu để bảo vệ mùa màng khỏi côn trùng gây hại. Nhà sản xuất thường sử dụng parathion trong quy trình chế tạo các loại thuốc bảo vệ thực vật nhằm tăng hiệu quả kiểm soát sâu bệnh. Nó cực độc với nhiều sinh vật, bao gồm cả người. Ngoài nông nghiệp, một số lĩnh vực trong công nghiệp hóa chất cũng sử dụng parathion hoặc các hợp chất liên quan trong nghiên cứu và phát triển các sản phẩm kiểm soát sinh học. Mặc dù việc sử dụng parathion đã bị hạn chế ở nhiều quốc gia do tác động độc hại, nhưng trong một số môi trường công nghiệp, chất này vẫn được phép sử dụng dưới sự kiểm soát nghiêm ngặt. Việc sử dụng parathion bị cấm hay hạn chế tại nhiều quốc gia, và đã có những đề xuất cấm sử dụng nó tuyệt đối.

6. SARIN(C4H10FO2P)

Được biết đến theo tên gọi của NATO là GB, (O-Isopropyl methylphosphonofluoridate) là một chất độc cực mạnh, được sử dụng như một chất độc thần kinh. Trong lĩnh vực quân sự, nó được dùng làm vũ khí hóa học và được Liên hợp quốc xếp vào loại vũ khí hủy diệt hàng loạt. Việc sản xuất và tích trữ sarin bị cấm bởi Hiệp định Vũ khí hóa học năm 1993.

7. VX (C11H26NO2PS)

Có tên IUPAC là O -ethyl S-2-(diisopropylamino) ethylmethylphosphonothioate, là một chất cực kỳ độc hại được tạo ra nhằm mục đích phục vụ cho chiến tranh hóa học. VX là một vũ khí hóa học, nó được phân loại như một vũ khí hủy diệt hàng loạt. Việc sản xuất và tàng trữ VX được đặt ra ngoài vòng pháp luật của Công ước vũ khí hóa học năm 1993. VX là tác nhân thần kinh được biết đến nhiều nhất trong nhóm tác nhân thần kinh V.

Ở trạng thái nguyên thể, VX là chất độc không màu, không mùi, ở dạng dung dịch màu nâu. Chất độc xâm nhập qua da, mắt và đường hô hấp vào cơ thể và gây ra đầu tiên ho và buồn nôn. Sau đó, nó làm tê liệt các cơ hô hấp và làm chết người trong vòng một vài phút trong tình trạng chuột rút nặng và đau đớn. Liều gây chết trung bình là khoảng 1 mg qua đường hô hấp, hoặc 10 mg nếu hấp thụ qua da. Tuy nhiên, cũng có những trường hợp chết người được mô tả mặc dù chỉ nhận liều thấp hơn nhiều (4 µg/kg uống và 86 µg/kg qua da).

VX có độc tính cao gấp khoảng 10 lần Sarin. VX là một dung dịch nhớt đặc và khó bay hơi. Ở thể lỏng, chúng tương tự dầu động cơ về mặt hình thức. Điều này đặc biệt nguy hiểm, vì chúng khá bền vững trong môi trường sống.

C. PHOSPHOR TRONG LĨNH VỰC BÁN DẪN VÀ TÍCH TRỮ NĂNG LƯỢNG

1. GALLIUM PHOSPHIDE (GAP)

Gallium phosphide (GaP) là một vật liệu bán dẫn, hợp chất có độ rộng vùng cấm là 2,24 eV ở nhiệt độ phòng. GaP Được sử dụng trong các đèn LED màu đỏ/cam/xanh có độ sáng từ thấp đến trung bình. Được sử dụng độc lập hoặc với GaAsP. Trong suốt đối với ánh sáng vàng và đỏ, được sử dụng làm chất nền cho đèn LED đỏ/vàng GaAsP. Pha tạp S hoặc Te cho loại n, Zn cho loại p.

GaP tinh khiết phát ra màu xanh lá cây;

GaP pha tạp nitơ phát ra màu xanh vàng;

GaP pha tạp ZnO phát ra màu đỏ.

2. INDIUM PHOSPHIDE (INP):

Indium phosphide (InP) là một chất bán dẫn nhị phân bao gồm indium và phốt pho. Nó có cấu trúc tinh thể khối (zincblende) tâm mặt, giống hệt với cấu trúc của GaAs và hầu hết các chất bán dẫn III-V, được sử dụng trong các ứng dụng công suất cao và tần số cao. Được sử dụng trong quang điện tử. Các lĩnh vực ứng dụng của InP được chia thành ba lĩnh vực chính. Nó được sử dụng làm cơ sở cho các linh kiện quang điện tử, điện tử tốc độ cao, và quang điện.

Quang điện tử tốc độ cao

InP được sử dụng làm chất nền cho các thiết bị quang điện tử biểu mô dựa trên các chất bán dẫn khác, chẳng hạn như indium gallium asenide. Các thiết bị bao gồm các bóng bán dẫn lưỡng cực dị hình có thể hoạt động ở tốc độ 604 GHz.

Nó được sử dụng trong các thiết bị điện tử công suất cao và tần số cao vì vận tốc electron vượt trội so với các chất bán dẫn phổ biến hơn là silicon và gallium asenide.

InP được sử dụng trong laser, bộ phát sóng quang nhạy và bộ điều chế trong cửa sổ bước sóng, thường được sử dụng cho viễn thông

3. ZINC PHOSPHIDE (ZNP_2)

Zn_3P_2 là chất bán dẫn II-V có độ rộng vùng cấm là 1,5 eV và có thể có ứng dụng trong các tế bào quang điện. Một hợp chất thứ hai tồn tại trong hệ thống kẽm - phốt pho, kẽm diphosphide (ZnP_2). Kẽm phosphide là một ứng cử viên lý tưởng cho các ứng dụng quang điện màng mỏng, vì nó có khả năng hấp thụ quang học mạnh và khoảng cách dải gần như lý tưởng (1,5eV). Ngoài ra, cả kẽm và phốt pho đều được tìm thấy nhiều trong vỏ trái đất, có nghĩa là chi phí khai thác vật liệu thấp so với các loại quang điện màng mỏng khác. Cả kẽm và phốt pho đều không độc hại, điều này không xảy ra đối với các loại quang điện màng mỏng thương mại phổ biến khác, như cadmium telluride.

4. PIN $LIFEPO_4$

Là một loại pin được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, trong đó phổ biến nhất là lĩnh vực xe điện và hệ thống năng lượng tái tạo. Pin $LiFePO_4$ (pin lithium sắt phosphat), là một loại pin có thể sạc lại, thuộc dòng pin Lithium-ion, chúng được đánh giá là loại pin Lithium-ion an toàn nhất, ổn định nhất và đáng tin cậy nhất.

Pin $LiFePO_4$ có ưu điểm là sở hữu mật độ năng lượng cao, tuổi thọ dài và độ an toàn cao nên được ứng dụng chủ yếu trong các lĩnh vực cần nhiều năng lượng như: hệ thống lưu trữ năng lượng tái tạo, hệ thống điện dự phòng, xe điện…

Ngoài ra có rất nhiều hợp chất quan trọng khác mà trong tham luận này không thể nêu hết. Nếu phân tích kỹ thị trường và nhu cầu có thể nắm được tình hình thực tiễn để đầu tư sản xuất, góp phần gia tăng giá trị nguồn nguyên liệu apatit của đất nước!

PETROVIETNAM

GIỚI THIỆU VỀ PVN

Tập đoàn Công nghiệp – Năng lượng Quốc gia Việt Nam (Petrovietnam) là một trong những doanh nghiệp nhà nước, với nhiệm vụ quản lý và triển khai các hoạt động dầu khí trên lãnh thổ Việt Nam và đầu tư ra nước ngoài. Quy mô Tập đoàn: Tổng tài sản hợp nhất: 43 tỷ USD; Nguồn vốn chủ sở hữu hợp nhất: 23 tỷ USD; Đội ngũ khoảng 55 nghìn lao động trình độ cao. Hoạt động của Petrovietnam tập trung 5 lĩnh vực cốt lõi (Tìm kiếm, thăm dò, khai thác dầu khí; Công nghiệp Khí; Công nghiệp Điện và năng lượng mới; Công nghiệp Chế biến dầu khí; Dịch vụ chất lượng cao), tổ hợp thành 3 trụ cột chiến lược: Năng lượng là cốt lõi, Công nghiệp là nền tảng, Dịch vụ là mũi nhọn.

Tìm kiếm, thăm dò, khai thác dầu khí

Nhờ các hoạt động tìm kiếm thăm dò và khai thác dầu khí hiệu quả, Việt Nam từ một quốc gia hoàn toàn không có công nghiệp dầu khí đã trở thành nước có trữ lượng dầu mỏ đứng thứ 2 Đông Nam Á, thứ 28 thế giới, có khả năng làm chủ được tất cả các công nghệ tiên tiến nhất.

Công nghiệp Khí

Cơ sở hạ tầng đồng bộ từ khai thác, thu gom vận chuyển, chế biến, đến tồn trữ phân phối khí của Petrovietnam đáp ứng nhu cầu tiêu thụ khí của các nhà máy điện, đạm, khách hàng công nghiệp, giao thông vận tải và sinh hoạt dân dụng. Petrovietnam đang tích cực đầu tư hạ tầng kỹ thuật phục vụ nhập khẩu và tiêu thụ khí tự nhiên hóa lỏng LNG.

Công nghiệp Điện và năng lượng mới

Petrovietnam tự hào là nhà sản xuất điện đứng thứ 2 của Việt Nam và là nhà sản xuất điện khí lớn nhất cả nước với tổng công suất lắp đặt 8253 MW, tương đương 9,1% tổng công suất lắp đặt của hệ thống điện quốc gia, chiếm 9,4 % sản lượng điện quốc gia (năm 2024). Hiện Petrovietnam đang thúc đẩy phát triển các dự án điện hạt nhân, điện gió ngoài khơi.

Công nghiệp Chế biến dầu khí

Là một trong những lĩnh vực hoạt động chính của Petrovietnam cung cấp các sản phẩm thiết yếu cho nền kinh tế đất nước như xăng dầu, phân bón, hóa chất, hạt nhựa, xơ sợi,… Hiện nay, Petrovietnam đang tập trung thu hút đầu tư theo hướng chế biến sâu, nâng cao chất lượng sản phẩm, chủ động đáp ứng tối đa nhu cầu trong nước và hướng đến xuất khẩu.

Dịch vụ chất lượng cao

Đóng vai trò quan trọng trong toàn bộ hoạt động của ngành công nghiệp dầu khí Việt Nam với mục tiêu làm chủ thị trường trong nước và vươn ra quốc tế, Petrovietnam đã xây dựng và phát triển lĩnh vực dịch vụ kỹ thuật dầu khí đồng bộ với các loại hình như: thiết kế, đóng mới, bảo dưỡng, sửa chữa giàn khoan và các phương tiện nổi; dịch vụ khoan; vận hành, bảo dưỡng các nhà máy, công trình dầu khí,…

Năm 2025, đánh dấu mốc son 50 năm xây dựng và phát triển của Petrovietnam với hành trình đặc biệt từ những ngày đầu gian khó "đi tìm lửa", Petrovietnam đã trưởng thành vượt bậc, trở thành Tập đoàn kinh tế nhà nước đóng vai trò chủ lực, trụ cột của nền kinh tế, là công cụ điều tiết kinh tế vĩ mô của Chính phủ.

Với sứ mệnh **"5 An"** (An ninh năng lượng quốc gia, An ninh kinh tế, An ninh lương thực, An ninh quốc phòng An sinh xã hội), Petrovietnam đã khẳng định uy tín, vị thế của một Tập đoàn kinh tế hàng đầu đất nước với thành tựu **"5 Nhất"**: là doanh nghiệp có **quy mô lớn nhất**, với tổng tài sản hợp nhất vượt 1 triệu tỷ đồng, vốn chủ sở hữu hơn 556 nghìn tỷ đồng; **đóng góp ngân sách cao nhất** bình quân 160 nghìn tỷ đồng/năm; **lợi nhuận cao nhất** bình quân 2,2 tỷ USD/năm; là doanh nghiệp **duy nhất đạt và đạt nhiều giải thưởng cao quý về khoa học – công nghệ**, trong đó có 6 Giải thưởng Hồ Chí Minh và 4 Giải thưởng Nhà nước, cùng hàng chục sáng chế quốc tế uy tín; **đạt mức cao nhất trong hoạt động an sinh xã hội**, chỉ riêng giai đoạn 2020–2025 đã dành hơn 5,13 nghìn tỷ đồng cho các chương trình cộng đồng.

Kết luận số 76-KL/TW của Bộ Chính trị, đã định hướng cho sự phát triển mới của ngành Dầu khí và Petrovietnam trong bối cảnh mới theo một chiến lược kép: "tối ưu hóa nguồn năng lượng dầu khí, phát triển bền vững các nguồn năng lượng mới". Theo đó, **Mục tiêu đến 2030,** Petrovietnam là một trong 500 doanh nghiệp lớn nhất thế giới (Fortune Global 500); **Tầm nhìn đến 2050,** Petrovietnam sẽ trở thành Tập đoàn công nghiệp – năng lượng tích hợp xanh – số – thông minh, tiên phong trong chuyển dịch năng lượng, lấy khoa học công nghệ, đổi mới sáng tạo và chuyển đổi số làm đòn bẩy đột phá; đồng thời hoàn thiện quản trị theo chuẩn mực quốc tế gắn với phát triển bền vững, nằm trong nhóm các tập đoàn hàng đầu khu vực, lấy khát vọng vươn lên của dân tộc làm mục tiêu, để trở thành biểu tượng và khẳng định tầm vóc quốc gia trên bản đồ năng lượng toàn cầu.

Các hợp chất hữu cơ perflo hoá (PFC) trong môi trường toàn cầu: hiện trạng, con đường phơi nhiễm và những thách thức mới nổi

Phạm Hùng Việt[1,2], Dương Hồng Anh[1,2], Phùng Thị Vĩ[1], Nguyễn Thanh Đàm[2]

[1]Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ Phân tích phục vụ Kiểm định Môi trường và An toàn thực phẩm, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội

[2]Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội

[*]Email: *phamhungviet@hus.edu.vn*

Tóm tắt

Các hợp chất hữu cơ perflo hóa (PFC) sau này được biết đến rộng rãi hơn với tên gọi là các hợp chất per và poly-fluoroalkyl (PFAS) là nhóm hóa chất nhân tạo chứa ít nhất một nhóm methyl perflo hóa ($-CF_3$) hoặc methylen perflo hóa ($-CF_2-$). Do đặc tính bề mặt đặc biệt vừa chống thấm dầu, vừa chống thấm nước nên các hóa chất này được sử dụng trong nhiều ứng dụng như giấy bọc thực phẩm, bìa carton, thảm, quần áo; lớp phủ chống dính cho đồ dùng nhà bếp; chất hoạt động bề mặt công nghiệp và sản xuất bọt chống cháy. Mặt khác, chính liên kết C–F bền khiến những hợp chất này khó bị phân hủy, tồn tại bền vững trong môi trường, cơ thể sinh vật và được mệnh danh là hóa chất vĩnh cửu- "*forever chemicals*".

Mặc dù được bắt đầu sản xuất và sử dụng từ cuối những năm 1940 nhưng đến năm 2001, các hợp chất PFC mới được phát hiện lần đầu tiên trong động vật hoang dã như cá biển, chim, đại bàng và gấu Bắc cực từ những vùng xa xôi nơi ít có hoạt động của con người. Nghiên cứu trong nhiều thập kỷ tiếp theo đã cho thấy sự có mặt của PFC trong tất cả các thành phần môi trường bao gồm nước mặt, nước ngầm, không khí, trầm tích và sinh vật ở mức độ toàn cầu. Ngoài ra, chúng còn được phát hiện trong mẫu máu người, nước tiểu, huyết thanh và sữa mẹ. Điều đáng nói là các hợp chất PFC được chứng minh có tác động lên hệ miễn dịch (giảm đáp ứng với vắc-xin, hen suyễn), tác động đến tim mạch (tăng huyết áp), ung thư (vú, gan, tinh hoàn, thận), tác động lên gan (thay đổi enzym huyết thanh/bilirubin, tăng cholesterol), rối loạn nội tiết (bệnh tuyến giáp), tác động đến chức năng sinh sản (giảm khả năng sinh sản) và tác động lên sự phát triển (giảm cân nặng khi sinh). Trong số hàng nghìn hóa chất thuộc nhóm PFC, perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) và perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS) là những hợp chất phổ biến và được quan tâm nhiều nhất do độc tính và khả năng tồn tại lâu dài của chúng trong môi trường. Năm 2009, PFOS, các muối của nó và perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOSF) được bổ sung vào Phụ lục B (các chất cần hạn chế sản xuất và sử dụng) theo Công ước Stockholm. Năm 2019 và năm 2022, PFOA, PFHxS, các muối của chúng và các hợp chất có liên quan lần lượt được bổ sung vào Phụ lục A (các chất cần được loại bỏ) theo Công ước Stockholm.

Trong những năm gần đây, nhiều quốc gia trên thế giới đã ban hành quy định nhằm kiểm soát sự hiện diện của các hợp chất PFC trong môi trường và trong nguồn nước cấp sinh hoạt. Đối với nước uống, Mỹ đã thiết lập quy định quốc gia mới về nước uống vào năm 2024 với giá trị nhiễm tối đa (MCL) ở mức 4 ng/L cho PFOA và PFOS; 10 ng/L cho PFNA, PFHxS và HFPO-DA (GenX). Liên minh châu Âu ban hành theo Chỉ thị nước uống 2020/2184, quy định hai ngưỡng giá trị: 0,1 µg/L cho tổng 20 PFAS ưu tiên (PFAS-20) và 0,5 µg/L cho "PFAS tổng" (không chỉ 20 PFAS) sẽ có hiệu lực đầy đủ vào năm 2026. Bên cạnh đó, Canada, Úc, Đan Mạch và Nhật Bản cũng đã ban hành quy định hoặc khuyến nghị mức nồng độ tối đa của một số hợp chất PFC trong nước uống. Đối với môi trường nước mặt và sinh học, mới chỉ có Liên minh châu Âu ban hành chỉ thị 2013/39/EU về tiêu chuẩn chất lượng môi trường đối với PFOS trong nước mặt; nước vùng tiếp giáp và ven biển; sinh học lần lượt là 0,65 ng/L; 0,13 ng/L và 9,1 µg/kg khối lượng ướt (mẫu cá). Trong bối cảnh các quy định liên quan đến PFC đang ngày càng nghiêm ngặt, sự chuyển dịch trong việc sản xuất và

sử dụng PFC là điều tất yếu. Trước kia, việc chuyển dịch từ PFC mạch dài sang mạch ngắn được xem là phương án giảm tích lũy sinh học, tuy nhiên, bằng chứng về tính bền vững và áp lực về chính sách đang khiến chiến lược này mất dần ưu thế. Xu hướng thay thế PFC hiện nay ưu tiên chuyển sang vật liệu và công nghệ không chứa flo, chỉ giữ miễn trừ có thời hạn ở các ứng dụng chưa có giải pháp tương đương. Các lĩnh vực truyền thống sử dụng PFC đang trong lộ trình chuyển dịch sang giải pháp phi PFC gồm bọt chữa cháy (không chứa flo), bao gói thực phẩm (không sử dụng PFC), và dệt may (sử dụng vật liệu không chứa PFC để phủ như paraffin/silicone/polyurethane).

Nghiên cứu về các hợp chất PFC hiện nay tập trung vào các hướng: (1) Sự có mặt, tồn lưu và cơ chế vận chuyển của chúng trong môi trường và thực phẩm; (2) Độc tính và đánh giá rủi ro của các hợp chất này đối với hệ sinh thái và sức khỏe con người; (3) Xử lý ô nhiễm các hợp chất PFC trong môi trường. Tại Việt Nam, các nghiên cứu cho thấy sự có mặt của PFC đa dạng cả về thành phần và số lượng hợp chất lẫn nền mẫu môi trường và không gian phân bố. Chúng được phát hiện trong nước mặt (sông, hồ, kênh rạch), nước ngầm, trầm tích và sinh học ở cả khu đô thị, khu công nghiệp và bãi chôn lấp. Tính đến nay, chỉ có hai nghiên cứu về việc xử lý các hợp chất PFC trong môi trường nước tại Việt Nam gồm nghiên cứu tổng hợp xúc tác quang composit trên cơ sở chấm lượng tử nano TiO_2 định hướng xử lý PFOS trong môi trường nước và nghiên cứu xử lý các chất PFC bằng bèo tây (*Eichhornia crassipes*). Việc triển khai những nghiên cứu về PFC trong môi trường là cấp thiết trong bối cảnh Việt Nam mới chỉ đang xây dựng quy chuẩn kỹ thuật về giới hạn các chất ô nhiễm khó phân hủy (bao gồm cả PFOS, PFOA, PFHxS và các chất liên quan) trong nguyên liệu, nhiên liệu, vật liệu, sản phẩm, hàng hóa và thiết bị mà chưa có quy định nào liên quan đến các hợp chất PFC trong môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Robert C. B, James F., Urs B., Jason M. C., Ian T. C., Pim de Voogt, Allan Astrup Jensen, Kurunthachalam Kannan, Scott A Mabury, Stefan P. v. L. - Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins, Integr. Environ. Assess. Manag. **7** (4) (2011) 513-541. https://doi.org/10.1002/ieam.258.
2. John P. G., Kurunthachalam K. - Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. Environ. Sci. Technol. **35** (7) (2001) 1339-1342. https://doi.org/10.1021/es001834k.
3. Richard A. B., Elizabeth J. M., David C. S. - Legacy and Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Analytical Techniques, Environmental Fate, and Health Effects, Int. J. Mol. Sci. **22** (2021) 995. https://doi.org/10.3390/ijms22030995.
4. Andrea D. N., et al. - Endocrine Disruption of Androgenic Activity by Perfluoroalkyl Substances: Clinical and Experimental Evidence. J. Clin. Endocrinol. Metab. **104** (4), (2019) 1259-1271. https://doi.org/10.1210/jc.2018-01855.
5. Guanghui D., Willie J. G. M. Peijnenburg. - Physicochemical Properties and Aquatic Toxicity of Poly - and Perfluorinated Compounds. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. **43** (6) (2013) 598-678. https://doi.org/10.1080/10643389.2011.627016.

Cadimi – quản lý và phương pháp hạn chế, loại bỏ cadimi trong đất và trong nông sản

Phùng Hà, Nguyễn Xuân Sinh

Hiệp hội Phân bón Việt Nam

1. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ CADMIUM

Cadimi (tiếng Anh: Cadmium) là nguyên tố hóa học có ký hiệu Cd và số nguyên tử bằng 48. Kim loại mềm, màu trắng bạc này có hóa tính tương tự như hai kim loại ổn định khác trong nhóm 12, là kẽm và thủy ngân. Giống như kẽm, nó thể hiện trạng thái oxy hóa +2 trong hầu hết các hợp chất của nó, và giống như thủy ngân, nó có một điểm nóng chảy thấp hơn so với các kim loại chuyển tiếp trong các nhóm từ 3 đến 11 [1].

Cadimi (sau đây gọi tắt là Cd) là một kim loại chuyển tiếp tương đối hiếm, màu trắng ánh xanh, một trong rất ít nguyên tố không có ích lợi cho cơ thể con người. Cd và các các hợp chất của Cd là những chất độc thậm chí chỉ với nồng độ thấp do có khả năng tích lũy sinh học trong cơ thể. Các hợp chất chứa Cd được coi là tác nhân gây ung thư, theo phân loại của WHO, Cd và các hợp chất của Cd thuộc và nhóm 1 tác nhân gây ung thư [2-6].

Cadimi chủ yếu gây độc cho thận và có thể gây suy thận. Cadimi cũng có thể gây mất khoáng xương. Cadimi được phân loại là chất gây ung thư ở người (Nhóm 1) dựa trên các nghiên cứu nghề nghiệp. Cadimi (Cd) là một chất gây ô nhiễm độc hại có thể gây ra những hậu quả nghiêm trọng và thường không thể khắc phục đối với sức khỏe con người và hệ sinh thái tự nhiên [2-3]. Việc bón phân lân khoáng thường xuyên chủ yếu là nguyên nhân khiến Cd tích tụ trên đất nông nghiệp và các lưu vực nước. Một số nghiên cứu đã nhấn mạnh tác động của phân bón khoáng như một nguồn chính gây ô nhiễm Cd trong đất nông nghiệp, cũng như các hệ thống canh tác thâm canh gây ra nhiều tác động dây chuyền lâu dài, chẳng hạn như thoái hóa đất (ví dụ: xói mòn, ô nhiễm) và mất chất hữu cơ. Do sự tích tụ Cd trong đất mặt làm tăng mức độ ô nhiễm trong rau, con người có thể ăn phải lượng Cd vượt quá ngưỡng không gây ảnh hưởng xấu đến sức khỏe [7-10].

2. NGUỒN PHÁT SINH Cd

Trong đất, Cd xuất hiện với nồng độ từ khoảng 0,01 - 1 mg/kg, trữ lượng Cd toàn cầu ở mức 600.000 tấn, Cd không tồn tại độc lập mà thường có trong quặng kẽm, khoảng 0,03% của quặng.

Cadmium xuất hiện như một thành phần nhỏ trong hầu hết các quặng kẽm và là một sản phẩm phụ của quá trình sản xuất kẽm. Nó đã được sử dụng trong một thời gian dài vào những năm 1900 như một lớp mạ chống ăn mòn trên thép, và các hợp chất cadmium được sử dụng làm sắc tố đỏ, cam và vàng, để tô màu kính, và để ổn định nhựa. Một số hoạt động công nghiệp dẫn đến ô nhiễm Cd: tinh chế kim loại như chì, kẽm, đồng góp phần đáng kể vào ô nhiễm đất và nước. Cd cũng được dùng trong sản xuất pin Ni-Cd, tuy nhiên, ngày nay, pin Ni-Cd được thay thế bằng niken - kim loại hydride và pin lithium-ion. Sản xuất pigment và nhựa cũng góp phần vào ô nhiễm Cd thông qua việc xả nước thải. Các nhà máy trên xả nước thải chứa Cd vào môi trường, tại đây Cd tích tụ trong trầm tích. Các dòng nước ô nhiễm được sử dụng cho tưới tiêu đưa Cd trực tiếp vào cây trồng, gần như bỏ qua sự tương tác với đất.

Các nhóm thực phẩm góp phần lớn vào việc phơi nhiễm cadimi trong chế độ ăn uống là ngũ cốc và các sản phẩm ngũ cốc, rau, các loại hạt và đậu, củ hoặc khoai tây giàu tinh bột, và thịt và các sản phẩm từ thịt.

Nguồn Cd trong tự nhiên: Các nguồn phát thải Cd tự nhiên đáng kể bao gồm đá phong hóa, cháy rừng, núi lửa. Cd tồn tại trong đất hàng thập kỷ do khả năng di động thấp dưới các quá trình phân hủy tự nhiên. Nói chung, nồng độ Cd trong đá trầm tích (0,01 - 2,6 mg/kg) cao hơn nồng độ trong đá từ núi lửa (0,07 - 0,25 mg/kg).

Cd là một tạp chất phổ biến trong các khoáng chất phosphat và đá photphorit (quặng apatit), nguyên liệu cho sản xuất phân bón. Hàm lượng Cd trong các loại quặng apatite của các quốc gia chênh nhau khá nhiều. Từ quặng apatite có thể sản xuất ra các loại phân bón chứa lân như supe lân, DAP, lân nung chảy. Theo thời gian, việc sử dụng phân bón lặp đi lặp lại làm tăng khả năng tích lũy của Cd, đặc biệt trong đất có độ pH thấp.

Hoạt động khai thác: Một số loại khoáng sản kể cả than, có chứa một lượng nhất định Cd. Cd xâm nhập vào môi trường thông qua các hoạt động khai thác. Khi quặng chứa Cd được tách ra, Cd có thể được giải phóng vào không khí và nước.

Cháy rừng và núi lửa, đốt cháy nhiên liệu hóa thạch như than và dầu cũng giải phóng Cd vào khí quyển.

Ở quy mô toàn cầu, hàm lượng Cd trong đất dao động ở mức 0,1 - 0,5 mg/kg. Ở cấp độ EU, không có thỏa thuận chung về các giá trị ngưỡng cadmium trong đất để xác định rủi ro. Các quốc gia thành viên áp dụng các phương pháp khác nhau trong việc thiết lập ngưỡng, dao động từ 0,5 mg/kg ở Đan Mạch, 1 mg/kg ở Thụy Điển và Phần Lan, 2 mg/kg ở Áo và 5 mg/kg ở Slovakia [11-16].

Phân tích arsel: Phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) là một trong những phương pháp phân tích phổ biến nhất để đo cadmium trong các mẫu nước, đất và sinh học [17].

3. Cd TRONG QUẶNG APATIT VÀ TRONG PHÂN BÓN CHỨA LÂN, QUY ĐỊNH VỀ HÀM LƯỢNG Cd TRONG PHÂN BÓN TẠI VIỆT NAM

Quặng apatit cũng chứa các kim loại nặng trong đó có Cd, nồng độ Cd trong quặng thay đổi phần lớn theo nguồn gốc, thường dao động trong khoảng 1-1.500 mg Cd/kg quặng.

Hàm lượng Cd trong một số loại quặng apatit trên thế giới như sau (mg Cd/kg quặng): Florida (Mỹ) 3,31; Idaho (Mỹ) 199; Morocco 507; Taiba (Senegal) 87; Zin (Israel) 31; Tunisia 40; Tongo 58, loại hàm lượng Cd thấp dao động từ 1-4 mg/kg, loại hàm lượng Cd cao dao động từ 5-1.500 mg/kg [18].

Từ quặng apatit có thể chế biến ra hàng loạt loại phân bón chứa lân như: MAP, DAP, SSP, TSP, FMP,…. Có hai lựa chọn để thu được nồng độ Cd thấp trong phân bón chứa lân: (i) Sử dụng quặng apati có hàm lượng Cd thấp, đây được coi là lựa chọn chi phí thấp; ii) Giảm lượng phân bón nói chung và phân bón chứa lân nói riêng một cách phù hợp.

Hàm lượng Cd tại quặng apatit của Việt Nam theo công bố tại [19] là 4,25 mg/kg. Như thế hàm lượng Cd trong quặng apatit Lào Cai thuộc nhóm quặng có hàm lượng Cd thấp.

Các quy định toàn cầu về hàm lượng Cd trong phân bón khá khác nhau. Tại Thụy Điển và Hà Lan giới hạn nồng độ Cd ở mức 20 mg/kg. Tại một số quốc gia khác, hàm lượng Cd được tính theo lượng P_2O_5, tại Bỉ là 90 mg Cd/P_2O_5; Tại Đan Mạch là 45, tại Phần Lan là 21,5, tại Đức là 60, tại Bồ Đào Nha là 44, tại Vương quốc Anh là 115 mg Cd/kg P_2O_5,… [20]. Dự kiến đến tháng 7 năm 2026, Ủy ban tiêu chuẩn, kỹ thuật báo cáo với Nghị viện châu Âu và Hội đồng về việc xem xét các giá trị giới hạn đối với hàm lượng Cd trong phân bón xuống mức thấp hơn (40 hoặc 20 mg/kg P_2O_5, nghĩa là khoảng 20 hay 10 mg/kg DAP).

Quy định về Cd tại Trung Quốc: i) Quy định về hàm lượng Cd trong thực phẩm, đặc biệt là trong rau và gạo, dựa trên Tiêu chuẩn an toàn thực phẩm quốc gia. Mức Cd tối đa được phép trong sản phẩm là 0,6 mg/kg. Các giới hạn cụ thể cho rau lá là 0,2 mg/kg, rau củ và rễ là 0,3 mg/kg; ii) Quy định về hàm lượng Cd trong phân bón: Theo tiêu chuẩn quốc gia của Trung Quốc, GB 38,400–2019, nồng độ Cd tối đa trong phân bón không được quá 10 mg/kg, nghiêm ngặt hơn so với các quốc gia khác; iii) Quy định về Cd trong quả sầu riêng: Theo Tiêu chuẩn GB 2762-2022, mức tối đa cho phép đối với Cd trong trái cây tươi, bao gồm cả cùi sầu riêng là 0,05 mg/kg.

Tại nước ta, theo quy định của các cơ quan quản lý [21] "Các loại phân bón có chỉ tiêu chất lượng là chất hữu cơ hoặc chứa thành phần nguyên liệu sản xuất có nguồn gốc từ than bùn, rác thải đô thị, phế thải công nghiệp chế biến nông sản, thực phẩm, phế thải chăn nuôi" có hàm lượng Cd tối đa 5 mg/kg hoặc mg/L hoặc ppm khối lượng; "Phân lân nung chảy, phân superphosphat đơn, phân superphosphat kép, phân diamoni phosphat, phân lân nung chảy - vi lượng, phân superphosphat đơn - vi lượng, phân superphosphat kép - vi lượng, phân diamoni phosphat - vi lượng" có có hàm lượng Cd tối đa 12 mg/kg hoặc mg/L (1 ppm = 1mg/kg).

4. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP LOẠI BỎ VÀ GIẢM THIỂU Cd TRONG ĐẤT

Thực vật hấp thụ hầu hết Cd từ đất qua rễ, nơi nó có thể di chuyển đến lá, hạt và trái cây. Thông thường, Cd tích tụ nhiều hơn ở lá so với rễ và hạt. Hàm lượng của Cd trong thực vật bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố, nhưng nhìn chung, khi pH của đất giảm thì lượng Cd trong thực vật cũng tăng lên. Độ pH của đất đóng vai trò chủ chốt, các loại đất axit (pH < 6) và làm cho Cd dễ tiếp cận hơn với rễ cây. Các phương pháp loại trừ, hạn chế Cd trong đất, bao gồm:

- *Phương pháp khôi phục môi trường có tính chất dài hạn*: Cd trong đất có thể được loại bỏ thông qua phục hồi bằng phương pháp có tên tiếng Anh là bioremediation và phytoremediation.

Bioremediation là biện pháp sinh học để giải quyết các vấn đề môi trường nói chung và Cd nói riêng. Phương pháp này hiệu quả về chi phí và sử dụng các biện pháp tự nhiên để loại bỏ các chất ô nhiễm khỏi đất và nước thông qua việc sử dụng các tác nhân sinh học, chẳng hạn như vi khuẩn và nấm.

Phytoremediation được định nghĩa là việc sử dụng các loại cây để khắc phục đất hoặc nước bị ô nhiễm Cd vì một số loại cây có thể tích tụ Cd trong mô của chúng, sau đó được thu hoạch và xử lý an toàn. Có tới 46 loài cây có khả năng khử độc đất, trong số đó có thể kể tới những cây đại trà như: cỏ lá gừng, dương xỉ, rau má, cải Ấn Độ,… được sử dụng để khử kim loại nặng từ các khu vực bị ô nhiễm.

- *Phương pháp khôi phục môi trường có tính chất cấp tốc*: Trong trường hợp Cd đã ô nhiễm đất ở mức cao, sử dụng phương pháp khôi phục là cần thiết, bao gồm: i) Rửa đất và rửa hòa tan: loại bỏ Cd khỏi đất ô nhiễm bằng cách rửa rồi xử lý bằng các dung dịch hóa chất phù hợp; ii) Giảm khả năng tương tác của Cd như thêm các chất phù hợp vào đất để liên kết với Cd, giảm khả năng di chuyển và khả năng tương tác của Cd.

- *Ngăn ngừa từ nguồn và quản lý chất thải phù hợp*: Cách tiếp cận hiệu quả nhất là ngăn chặn Cd vào môi trường ngay từ đầu: i) Thực hành công nghiệp sạch hơn: Các ngành công nghiệp phải áp dụng công nghệ sạch hơn để giảm thiểu phát thải Cd và việc tạo ra chất thải; ii) Giảm sử dụng Cd trong sản phẩm bằng cách thay thế Cd bằng vật liệu ít độc hơn.

Quản lý tốt nguồn nước tưới cho cây trồng: Hướng dẫn bà con nông dân không sử dụng nước chưa được xử lý từ các con sông, kênh rạch, hồ hoặc từ nước thải công nghiệp tưới cho hoa màu, vườn cây ăn trái… Cần kiểm tra chặt chẽ nguồn nước thải từ các khu công nghiệp, khu đô thị, khu dân cư.

- *Thực hành nông nghiệp bền vững:* Giảm thiểu việc sử dụng phân bón có chứa Cd là rất quan trọng, bao gồm việc tìm các loại phân bón thay thế và thường xuyên kiểm tra hàm lượng cho phép của Cd trong phân bón.

5. CẢI THIỆN ĐIỀU KIỆN KỸ THUẬT ĐẤT VÀ KỸ THUẬT TRỒNG TRỌT ĐỂ GIẢM MỨC ĐỘ NHIỄM Cd TRONG NÔNG SẢN

- Tăng pH của đất lên mức cao nhất trong khoảng tối ưu cho trồng trọt, lý tưởng là pH trên 6. Việc bón vôi cho các loại đất axit bằng canxi cacbonat có thể làm giảm khả năng tương tác của Cd thông qua việc hình thành các hợp chất Cd không hòa tan.

- Tăng cường phân bón hữu cơ trong đất một cách phù hợp, phân hữu cơ và vôi cũng có thể chứa Cd, vì vậy cần đảm bảo rằng các sản phẩm trên chứa Cd ở mức thấp được sử dụng.

- Khắc phục bất kỳ sự thiếu hụt kẽm trong đất, bởi vì Cd và kẽm cạnh tranh sự tương tác, nồng độ kẽm cao hơn trong đất có thể làm giảm sự tích lũy Cd trong cây trồng. Một nghiên cứu vào năm 2021 cho thấy việc tăng cường phân bón kẽm trong các cánh đồng nhiễm Cd đã làm giảm sự hấp thụ Cd trong gạo tới 30%.

- Biochar (than sinh học) là chất cải tạo đất được tạo ra từ sự phân hủy nhiệt của các vật liệu hữu cơ trong môi trường yếm khí hoặc nghèo oxy. Do các tính chất lý hóa của biochar nên sử dụng biochar không chỉ giảm khả năng tương tác của các kim loại nặng, chẳng hạn như Cd trong đất, mà còn giảm sự hấp thụ kim loại nặng của cây trồng thông qua kết tủa, phức hợp và trao đổi cation [22].

Về lâu dài chúng ta cũng có thể tham khảo kinh nghiệm của một số nước tiên tiến về quản lý Cd, thí dụ New Zealand [23] có Chiến lược quản lý Cd quốc gia được giám sát bởi Nhóm quản lý Cd, bao gồm đại diện từ Cơ quan quản lý an toàn thực phẩm, Bộ Môi trường, Quỹ Nghiên cứu nông nghiệp, Hiệp hội Phân bón, Hiệp hội Ngành thịt, Hội Nông dân Liên bang, và các hội đồng vùng,… Trong nhiều biện pháp có biện pháp

giám sát Cd trong đất và phân bón: Giám sát đất được thực hiện thông qua việc kiểm tra Cd cùng với phân tích dinh dưỡng thường xuyên trong các loại đất nông nghiệp và các loại phân bón. Các công ty phân bón cũng phải thường xuyên kiểm tra mức Cd trong các sản phẩm phân bón, đặc biệt là phân bón chứa lân.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Scoullos, Michael J., Vonkeman, Gerrit H., Thornton, Iain, Makuch, Zen (2001). Mercury, Cadmium, Lead: Handbook for Sustainable Heavy Metals Policy and Regulation. Springer. ISBN 978-1-4020-0224-3.
2. Perry, HM Jr.; Thind, G. S.; Perry, E. F. (1976). The biology of cadmium. The Medical Clinics of North America. **60** (4): 759-69. doi:10.1016/S0025-7125(16)31859-4. PMID 775217.
3. Friberg, L. (1983). Cadmium. Annual Review of Public Health. **4**: 367-73. doi:10.1146/annurev.pu.04.050183.002055. PMID 6860444.
4. Cadmium compounds (as Cd). Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations (IDLH). National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).
5. Hartwig, Andrea (2013). Cadmium and Cancer. In Astrid Sigel; Helmut Sigel; Roland K. O. Sigel (eds.). Cadmium: From Toxicity to Essentiality. Metal Ions in Life Sciences. Vol. 11. Springer. 491-507. doi:10.1007/978-94-007-5179-8_15. ISBN 978-94-007-5178-1. PMID 23430782.
6. Magrath, S.P. 1999. Adverse effects of cadmium on soil microflora and fauna. In M.J. McLaughlin, B.R. Singh (eds), Cadmium in Soils and Plants. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 199-218.
7. Institute of Health and Consumer Protection. 2007. European Union Risk Assessment Report. Cadmium oxide and cadmium metal. Part 1 – Environment. Risk Assessment. p. 678.
8. Chaney, R.L. 2012. Food safety issues for mineral and organic fertilizers. Advances in Agron. 117:51-116.
9. Chaney, R.L., J.A. Ryan, Y-M Li, and S.L. Brown. 1999. Soil cadmium as a threat to human health. In M.J. McLaughlin, B.R. Singh (eds), Cadmium in Soils and Plants. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 219-256.
10. Kabata-Pendias, A. and Pendias H. 1992. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, FL.
11. Page, A.L., A.C. Chang and M. El-Amamy. 1987. Cadmium levels in soils and crops in the United States. In Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment. T.C. Hutchinson and K.M. Meema (eds.) SCOPE 31. John Wiley & Sons Ltd. 119-146.
12. Alloway, B.J. 1990. Cadmium. In B.J. Alloway (ed.) Heavy Metals in Soils. Environment. John Wiley and Sons. New York.
13. Bailey, L.D., C.A. Grant and F. Selles. 1995. Cadmium in the soil-plant system: status and issues in Canadian prairie agriculture. In the Canadian Network of Toxicology Centre's Proceedings of the National Workshop on Cadmium Transport Into Plants. June 20-21, 1995. Ottawa, Canada.
14. Van Kauwenbergh, S.J. 2001. Cadmium in phosphate rock and fertilizers. Paper presented at The Fertilizer Institute 2001 World Fertilizer Conference, Chicago, Illinois. p. 25.
15. Grant, C.A., 2011. Influence of phosphate fertilizer on cadmium in agricultural soils and crops. Pedologist/Pedorojisuto (Tokyo) 54: 143-155.
16. McLaughlin, M.J., K.G. Tiller, R. Naidu and D.P. Stevens. Review: the behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers. Aust. J. Soil Res. 34: 1-54.
17. P. A. Williams, Atomic Absorption Spectrometry, in Encyclopedia of Analytical Science, Second Edition, P. J. Harrison and C. Poole, Eds. Oxford: Elsevier, 2005, pp. 92-111.
18. Chengjie Zou, Zeming Shi, Yulong Yang, Junji Zhang, Yun Hou and Na Zhang. The Characteristics, Enrichment, and Migration Mechanism of Cadmium in Phosphate Rock and Phosphogypsum of the Qingping Phosphate Deposit, Southwest China. Minerals 2023, 13(1), 107; https://doi.org/10.3390/min13010107

19. Hà Mạnh Thắng và cộng sự, Kết quả nghiên cứu hàm lượng Cd trong đất tại một số vùng nguy cơ ô nhiễm do chất thải đô thị và công nghiệp, Tạp chí Khoa học và Công nghệ nông nghiệp Việt Nam.
20. Kamal Samrane, Ahmed Bouhaouss: Cadmium in phosphorous fertilizer: Balannce and trends, Journal of Chemistry, September 2022.
21. Thông tư 09/2019/TT-BNNPTNT ngày 27 tháng 8 năm 2019 của Bộ NN và PTNT (nay là Bộ TNMT) ban hành "Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng phân bón".
22. Trọng Bình: Biochar - bước tiến quan trọng trong nông nghiệp tuần hoàn giúp bảo vệ đất và sức khỏe cây trồng. Tạp chí Doanh nghiệp Kinh tế xanh, 11/01/2025.
23. Cadmium and New Zealand Agriculture and Horticulture: A Refreshed Strategy for Long-Term Risk Management Prepared by the Cadmium Management Group December 2019.

Abstract. Cadmium is a relatively rare, bluish-white transition metal, one of the very few elements that is not beneficial to the human body. Cadmium and cadmium compounds are toxic even at the low concentrations due to their ability to bioaccumulate in the body.

Sources of Cd: Significant natural sources of Cd emissions include the weathered rocks, the forest fires, and the volcanoes. Cadmium is a common impurity in the phosphate minerals and the phosphorite rocks (apatite ore), raw materials for the fertilizer production. The cadmium content in the apatite rock of the different countries varies considerably. The phosphate rock can use to produce the phosphorus-containing fertilizers such as the single superphosphate (SSP), DAP, and fused phosphate (FMP),…

The cadmium content in Vietnam's apatite rock as published in the literature is 4.25 mg/kg. Thus, the cadmium content in Lao Cai apatite rock belongs to the group of rocks having the low cadmium content.

The regulations on cadmium content in the fertilizers are quite on the world different. In Sweden and the Netherlands, the cadmium concentration limit is 20 mg/kg. In some other countries, the cadmium content is calculated based on the amount of P2O5, in Belgium it is 90 mg Cd/P2O5; in Denmark it is 45, in Finland it is 21.5, in Germany it is 60, in Portugal it is 44, in the UK it is 115 mg Cd/kg P2O5,…

When soil is contaminated with cadmium, the following methods can be implemented: Long-term environmental restoration method; Rapid environmental restoration method; Prevention from the source and appropriate waste management; Good management of irrigation water for crops; Sustainable agricultural practices.

Keywords: Cadmium, the phosphorus – containing fertilizer, contamination of cadmium, the prevention of cadmium contamination.

Tự động hóa và tái sử dụng tài nguyên trong sản xuất thuốc bảo vệ thực vật hiện đại

Bùi Ngọc Hùng[1], Huỳnh Ngọc Tú[1], Nguyễn Văn Sơn[2]

[1]*Công ty CP Tập đoàn Yourtech*

[2]*Hiệp hội Doanh nghiệp sản xuất và kinh doanh thuốc bảo vệ thực vật Việt Nam*

Tóm tắt. Công nghiệp sản xuất thuốc bảo vệ thực vật cần phải đổi mới để đáp ứng các yêu câu về chất lượng, an toàn lao động, bảo vệ môi trường sinh thái. Hai yếu tố đóng vai trò trung tâm trong tiến trình đổi mới này bao gồm: Tự động hóa dây chuyền sản xuất, giúp kiểm soát chính xác quy trình, đảm bảo độ đồng nhất, tiết kiệm chi phí và nâng cao chất lượng sản phẩm; Tái sử dụng tài nguyên, đặc biệt là nước và dung môi, hoá chất trong quá trình sản xuất, hướng đến mục tiêu giảm phát thải và bảo vệ môi trường.

Tự động hóa sẽ giúp cho việc ổn định chất lượng sản phẩm; tăng năng suất; giảm rủi ro; truy xuất dữ liệu. Kết quả cho thấy khi áp dụng tự động hóa năng suất tăng trung bình 20–30% so với dây chuyền bán tự động; thời gian sử dụng máy tăng; sản phẩm đồng nhất hơn; an toàn vận hành được nâng cao, khi người lao động không tiếp xúc trực tiếp với các loại hoá chất trong quá trình sản xuất.

Việc tái sử dụng nước rửa máy không chỉ mang lại lợi ích kinh tế mà còn tạo ra giá trị bền vững lâu dài vì có thể tiết kiệm chi phí vận hành; giảm phát thải và ô nhiễm; tăng hiệu quả quản lý sản xuất; góp phần nâng cao hình ảnh doanh nghiệp và đáp ứng yêu cầu của đối tác quốc tế.

Từ khóa: Tự động hóa dây chuyền sản xuất, thuốc bảo vệ thực vật, tái sử dụng dung môi, dây chuyền dạng SC.

1. LỜI MỞ ĐẦU – XU HƯỚNG CÔNG NGHỆ TRONG NGÀNH THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT

Trong bối cảnh ngành nông nghiệp Việt Nam đang chuyển mình mạnh mẽ theo hướng hiệu quả – an toàn – bền vững, công nghiệp sản xuất thuốc bảo vệ thực vật (BVTV) cũng phải đổi mới để đáp ứng các tiêu chuẩn ngày càng nghiêm ngặt về chất lượng, an toàn lao động và môi trường.

Hai yếu tố đóng vai trò trung tâm trong tiến trình đổi mới này chính là:

- Tự động hóa dây chuyền sản xuất, giúp kiểm soát chính xác quy trình, đảm bảo độ đồng nhất, tiết kiệm chi phí và nâng cao chất lượng sản phẩm.

- Tái sử dụng tài nguyên, đặc biệt là nước và dung môi, hoá chất trong quá trình sản xuất, hướng đến mục tiêu giảm phát thải và bảo vệ môi trường.

2. TỰ ĐỘNG HÓA DÂY CHUYỀN SẢN XUẤT THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT DẠNG SC

2.1. Quy trình sản xuất SC (Suspension Concentrate – hỗn dịch đậm đặc)

Dây chuyền sản xuất thuốc BVTV dạng SC (Suspension Concentrate – hỗn dịch đậm đặc) bao gồm các công đoạn như quy trình ở Hình 1.

Dây chuyền tự động hóa sản xuất SC bao gồm: Bơm cấp nguyên liệu lỏng; Bơm hút chân không; Bồn nạp bột; Thiết bị cấp bột; Bồn đồng hóa; Bơm đồng hóa; Bồn chứa; Máy nghiền thô dạng đĩa; Bồn đồng hóa; Bơm màng khí nén; Bồn chứa; Máy đóng gói; Máy nén khí; Máy làm lạnh nước; Tủ điện; Bồn trung gian.

Các bước thực hiện, bao gồm:

- Bước 1: Chuẩn bị nguyên liệu: Cân tất cả các nguyên liệu bột và lỏng theo công thức định sẵn.

- Bước 2: Hút và khuấy trộn nguyên liệu: Mở bơm cấp chất lỏng để bơm nguyên liệu lỏng vào bồn pha chế. Khi chất lỏng đã được bơm hoàn toàn vào bồn, khởi động động cơ khuấy của bồn phân tán, điều chỉnh

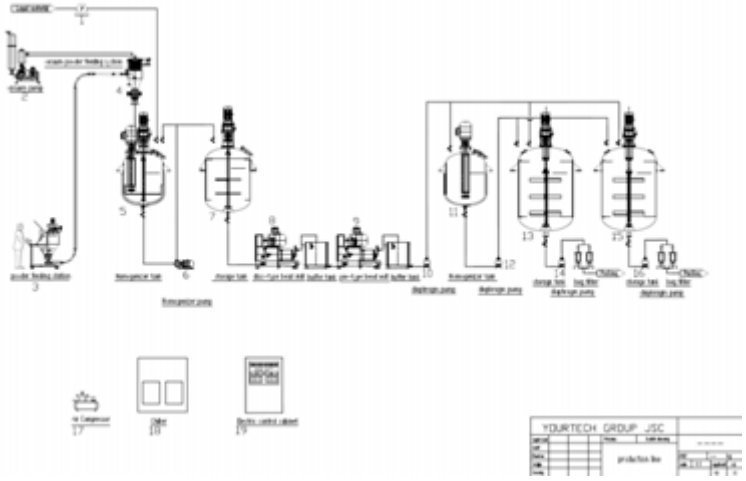
tốc độ 500 vòng/phút, và đóng van cấp chất lỏng. Công nhân tiến hành cho nguyên liệu bột vào phễu nạp (đây là trạm nạp bột không bụi bằng phương pháp hút chân không, đảm bảo không phát tán bụi ra môi trường sản xuất và không gây tắc nghẽn đường ống). Tiếp theo: Mở van cấp bột để hút bột vào hệ thống; Sau khi bột được hút hoàn toàn vào bồn đồng hoá, bắt đầu cho chất phân tán; Khởi động bơm đồng hoá (6) và tiến hành chu trình khuấy – cắt trong 30 phút ở tốc độ 2900 vòng/phút. Bồn và máy bơm đồng hoá có nhiệm vụ cắt sơ cấp và phá vỡ kết tụ hạt bột ban đầu.

- Bước 3: Bơm chuyển sang bồn chứa và nghiền: Dùng bơm đồng hoá để chuyển dung dịch đã phân tán sang bồn chứa, mục đích: ngăn ngừa lắng đọng hạt lớn. Sau khi toàn bộ vật liệu đã vào bồn chứa, mở van đáy nối với bơm cấp cho máy nghiền thứ nhất – dạng đĩa. Bơm màng khí nén sẽ hút nguyên liệu vào máy nghiền thô – máy nghiền thứ 1 để tiến hành nghiền mịn. Sau đó, sản phẩm sẽ được bơm qua bồn trung gian thứ nhất, để chuẩn bị cho quá trình nghiền siêu mịn bằng công nghệ nghiền pin – máy nghiền tinh. Hai bồn trung gian bằng thép không gỉ 304 có chức năng cân bằng lưu lượng giữa hai máy nghiền, giúp dòng chảy ổn định. Nếu tốc độ dòng của máy thứ nhất quá chậm, máy thứ hai sẽ chạy không tải, có thể gây hư hỏng phớt cơ khí. Trong khi nghiền, đóng van nối giữa bơm đồng hoá và bồn chứa. Sau khi nguyên liệu đi qua hai máy nghiền bi, kích thước hạt đạt độ mịn yêu cầu của nhà sản xuất.

Lưu ý: Trước khi khởi động máy nghiền, phải bật máy làm lạnh nước và máy nén khí cần kiểm tra thông số: Nhiệt độ nước làm lạnh: 5–10 °C; Công suất: tuỳ chọn; Lưu lượng nước lạnh: tuỳ chọn; Áp suất khí nén: 0,6–0,8 MPa; Mức tiêu thụ khí: 1,5–2,2 m^3/phút (chỉ số tương đối).

- Bước 4: Chuẩn bị dung dịch ổn định (Xanthan Gum): Dùng bơm màng khí nén để chuyển dung dịch đã nghiền vào bồn khuấy tốc độ thấp, đồng thời, hòa tan xanthan gum riêng trong bồn pha chế khác.

Lưu ý: Xanthan gum nhạy cảm với nhiệt độ, nên cần cho nước trước rồi mới thêm xanthan gum, kết hợp khuấy cắt tốc độ cao để tránh vón cục. Dung dịch thu được được gọi là "dung dịch ổn định" (stabilizing solution).



Hình 1. Dây chuyền tự động hóa sản xuất SC

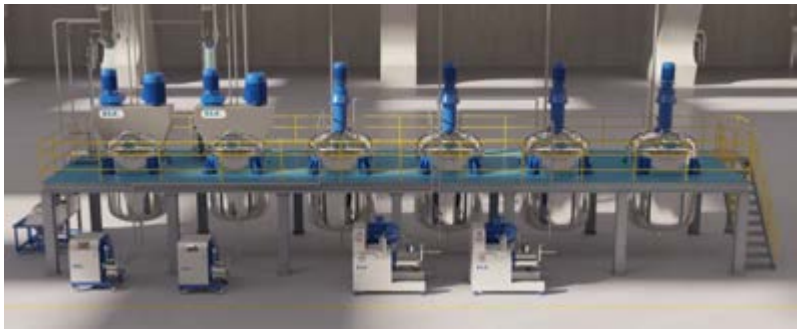
Xanthan gum không nên được thêm vào trước công đoạn nghiền, vì đây là một polysaccharide (một dạng đường tự nhiên), rất dễ bị nhiễm vi sinh nếu không có chất bảo quản.

Do đó, khi pha dung dịch ổn định, bắt buộc phải bổ sung chất bảo quản để ngăn ngừa sự phát triển của vi sinh vật. Việc bổ sung chất bảo quản vừa giúp kéo dài thời hạn bảo quản của dung dịch, vừa đảm bảo độ ổn định cho các công thức phối trộn tiếp theo trong quá trình sản xuất.

Bước 5: Phối trộn cuối cùng: Cho dung dịch xanthan gum đã chuẩn bị vào bồn khuấy tốc độ thấp, phối trộn đều với dung dịch thuốc đã nghiền mịn.

Các thiết bị này tạo thành hệ thống nạp bột bằng chân không. Thiết kế này khắc phục hoàn toàn tình trạng phát tán bụi, đồng thời thay thế phương pháp tạo chân không trong bồn phản ứng truyền thống, giúp hút nguyên liệu triệt để và đồng đều hơn.

Bước 6: Lọc và đóng gói: Sau khi phối trộn hoàn tất, dung dịch được lọc để loại bỏ tạp chất và đóng gói vào chai thành phẩm.



Hình 2. Mô hình 3D - Sơ đồ sản xuất liên tục & tự động hóa cho SC

2.2. Lợi ích của tự động hóa trong sản xuất SC

- Ổn định chất lượng sản phẩm: Kích thước hạt được kiểm soát chính xác, hạn chế vón cục hoặc phân lớp. Việc tự động hoá cho phép việc kiểm soát nguyên liệu chính xác, các mẻ nghiền đều cùng một chất lượng.

- Tăng năng suất: Dây chuyền vận hành liên tục, giảm thời gian chờ giữa các mẻ sản xuất.

- Giảm rủi ro: Công nhân không tiếp xúc trực tiếp với hóa chất, giảm mệt mỏi và lỗi vận hành và các tai nạn trong lao động.

- Truy xuất dữ liệu: Mọi thông số được lưu lại trong hệ thống phần mềm quản lý, giúp phân tích và tối ưu hóa quy trình.

2.3. Ứng dụng thực tế

Trong thực tế sản xuất, nhiều nhà máy thuốc bảo vệ thực vật tại Việt Nam đã chuyển đổi thành công từ vận hành thủ công sang dây chuyền nghiền SC tự động hóa.

Việc áp dụng hệ thống điều khiển trung tâm PLC – HMI cho phép toàn bộ quy trình, từ khuấy trộn, nghiền mịn đến đồng nhất sản phẩm, được kiểm soát theo chương trình cài sẵn, giúp giảm phụ thuộc vào tay nghề vận hành mà vẫn đảm bảo chất lượng ổn định giữa các mẻ sản xuất.

Tại các nhà máy triển khai thực tế, kết quả ghi nhận cho thấy:

- Năng suất tăng trung bình 20–30% so với dây chuyền bán tự động.

- Thời gian sử dụng máy tăng, do hệ thống tự động nhận biết tình trạng tải, nhiệt độ, áp suất và cảnh báo sớm khi có sai lệch.

- Sản phẩm đồng nhất hơn, kích thước hạt và độ nhớt được kiểm soát chính xác, giúp hạn chế tình trạng tách lớp hoặc kết tụ trong quá trình lưu kho.

- An toàn vận hành được nâng cao, khi người lao động không tiếp xúc trực tiếp với các loại hoá chất trong quá trình sản xuất.

Một số doanh nghiệp còn kết hợp tự động hóa với hệ thống giám sát dữ liệu trực tuyến, cho phép kỹ sư theo dõi toàn bộ quá trình qua máy tính hoặc điện thoại. Các thông số như tốc độ nghiền, thời gian khuấy, nhiệt độ, và áp suất được lưu lại cho từng mẻ, hỗ trợ tối ưu công thức và truy xuất nguồn gốc sản phẩm sau này.

3. GIẢI PHÁP TÁI SỬ DỤNG NƯỚC RỬA MÁY – HƯỚNG ĐẾN SẢN XUẤT XANH VÀ TUẦN HOÀN

3.1. Thực trạng và thách thức

Trong các nhà máy sản xuất thuốc bảo vệ thực vật, đặc biệt là dây chuyền sản xuất dạng SC, công đoạn rửa máy sau mỗi mẻ sản xuất thường tiêu tốn một lượng nước đáng kể. Trước đây, lượng nước này phần lớn

được xả bỏ, kéo theo chi phí xử lý cao, đồng thời tiềm ẩn nguy cơ gây ô nhiễm môi trường nếu không được quản lý đúng quy trình.

Khi quy mô sản xuất mở rộng, việc tiêu hao nước và hoá chất trở thành một trong những chi phí vận hành lớn, ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả sản xuất và tính bền vững của doanh nghiệp. Từ thực tế đó, các nhà máy hiện đại đã nghiên cứu và triển khai giải pháp thu hồi – tái sử dụng nước rửa thiết bị, coi đây là một phần trong chiến lược tái sử dụng nguồn nước và hoá chất, để đáp ứng tiêu chí thân thiện môi trường.

3.2. Nguyên lý và phương pháp triển khai

Giải pháp tái sử dụng nước rửa máy được thiết kế dựa trên nguyên lý tuần hoàn có kiểm soát. Quy trình cơ bản gồm các bước sau:

- Sau khi hoàn tất quá trình rửa, nước rửa đầu tiên – thường chứa nồng độ cao của hoạt chất còn sót lại sẽ được thu gom vào bồn chứa trung gian và sẽ được đưa trở lại sử dụng cho: Các mẻ sản xuất kế tiếp có nhóm hoạt chất tương tự, hoặc giai đoạn pha loãng, hóa lỏng trong cùng dây chuyền hiện tại.

- Hệ thống bơm định lượng, cân định lượng sẽ kiểm soát tự động tỷ lệ nước tái sử dụng, đảm bảo an toàn chất lượng cho sản phẩm.

- Ứng dụng thực tế tại các nhà máy sản xuất thuốc BVTV.

Thực tiễn tại nhiều nhà máy trong nước cho thấy việc thu hồi và tái sử dụng nước rửa máy mang lại hiệu quả rõ rệt cả về kinh tế, môi trường và chi phí vận hành.

Một số kết quả ghi nhận trong thực tế sản xuất: Giảm 30–50% lượng nước sạch tiêu thụ hàng tháng; Giảm chi phí xử lý nước thải và ô nhiễm môi trường; Tận dụng dư lượng hoạt chất trong nước rửa, giúp tiết kiệm nguyên liệu cho các mẻ kế tiếp; Giảm tải hệ thống xử lý chất thải, đồng thời đáp ứng tiêu chuẩn xả thải nghiêm ngặt của các khu công nghiệp; Tạo môi trường làm việc sạch hơn – an toàn hơn cho người vận hành, do không còn xả tràn dung dịch hóa chất ra khu vực sản xuất.

Một số nhà máy ứng dụng hệ thống cảm biến pH, hàm rắn và lưu lượng để tự động quyết định xem nước rửa đạt điều kiện tái sử dụng hay cần chuyển sang xử lý.

Hệ thống được tích hợp với bảng điều khiển PLC – HMI, giúp kỹ sư vận hành giám sát toàn bộ quy trình trên màn hình cảm ứng, lưu trữ dữ liệu và điều chỉnh tỷ lệ tái sử dụng theo từng công thức sản phẩm.

3.4. Hiệu quả và giá trị bền vững

Việc tái sử dụng nước rửa máy không chỉ mang lại lợi ích kinh tế mà còn tạo ra giá trị bền vững lâu dài:

- Tiết kiệm chi phí vận hành: Giảm sử dụng nước sạch, hóa chất và năng lượng cho quá trình xử lý nước thải.

- Giảm phát thải và ô nhiễm: Giúp nhà máy đạt tiêu chuẩn sản xuất xanh, thân thiện môi trường.

- Tăng hiệu quả quản lý sản xuất: Dễ dàng theo dõi, truy xuất và đánh giá năng suất tiêu hao từng mẻ.

- Khẳng định cam kết phát triển bền vững: Góp phần nâng cao hình ảnh doanh nghiệp và đáp ứng yêu cầu của đối tác quốc tế.

4. KẾT LUẬN

Giải pháp tái sử dụng nước rửa máy là một hướng đi đúng đắn, thể hiện tầm nhìn của các doanh nghiệp trong việc kết hợp giữa hiệu quả sản xuất và trách nhiệm môi trường.

Khi được triển khai đồng bộ cùng hệ thống tự động hóa dây chuyền SC, mô hình này giúp nhà máy đạt tới chuẩn mực "sản xuất xanh – tiết kiệm – an toàn", góp phần hiện thực hóa mục tiêu phát triển bền vững của ngành thuốc bảo vệ thực vật Việt Nam.

Bèo hoa dâu (*Azolla*) – các ứng dụng trong đó có sử dụng làm phân bón

Đinh Đại Gái[1], Nguyễn Đăng Nghĩa[2]

[1]*Viện Khoa học Công nghệ & Quản lí Môi trường, Trường ĐH Công nghiệp TP. Hồ Chí Minh*

[2]*Viện Khoa học Nông nghiệp miền Nam*

1. GIỚI THIỆU

Các loài bèo hoa dâu (BHD - *Azolla*) tuy là loài thực vật nhỏ nhất trên thế giới nhưng có ý nghĩa thương mại lớn, bèo hoa dâu nổi trên mặt nước và được tìm thấy sống ở môi trường nước ngọt và nước lợ. *Azolla* là một trong những loài thực vật phát triển nhanh nhất trên toàn cầu và có thể tăng gấp đôi diện tích bề mặt sau 5-10 ngày. *Anabaena azollae*, một loại vi khuẩn lam, được chứa trong thùy lá của *Azolla*, có khả năng cố định nitơ trong khí quyển, trong khi cố định nó có thể tiếp cận được với cây trồng (dưới dạng amôn -NH_3). Do đó, mối quan hệ *Azolla* - *Anabaena* có ý nghĩa cực kì quan trọng trong nông nghiệp. Sự hiện diện của vi khuẩn lam cộng sinh, *A. azollae* chiếm thùy lưng của lá, góp phần vào khả năng cố định đạm của hệ thống. Do đặc tính này nên bèo hoa dâu đã được sử dụng rộng rãi làm phân bón sinh học cho cây lúa. Do có rất nhiều công dụng, việc quảng bá và sử dụng *Azolla* - *Anabaena* trong nông nghiệp bền vững sẽ hữu ích và tốt cho môi trường. Bài viết tổng quan một số công dụng của bèo hoa dâu và bước đầu đề xuất một số ý tưởng nhằm sử dụng bèo hoa dâu hiệu quả hơn.

2. ĐẶC ĐIỂM SINH HỌC CỦA BÈO HOA DÂU

Ở Việt Nam bèo hoa dâu thuộc họ Azollaceae, có 2 loài gồm *Azolla pinnata* Br và *Azolla caroliana* Wild [1]. Nước là yêu cầu cơ bản cho sự tăng trưởng và phát triển của *Azolla*, vì cây cực kỳ nhạy cảm với việc thiếu nước. Trồng *Azolla* thành công đòi hỏi phải sử dụng một lượng phân lân nhất định (0,5-1,0 kg P/ha/tuần) [2].

3. CÔNG DỤNG CỦA BÈO HOA DÂU

3.1. Làm sạch môi trường (xử lí nước thải, kim loại nặng,…)

Azolla hấp thu và loại bỏ hầu hết phốt phát và nitrat trong nước và quá trình này có thể được tăng lên khi thả chung với bèo tấm, cung cấp một hệ thống tích hợp loại bỏ hầu hết phốt phát và nitrat khỏi nước thải. Trong quá trình xử lý, nước thải được đưa qua sinh khối azolla khô được đóng gói thành biomatrix hoặc các bộ lọc sinh học *Azolla* [3].

Cũng giống như bèo tây và các chi, loài bèo khác, bèo hoa dâu hấp thu kim loại nặng, chất khoáng, trong đó có NO_3^-. Thực vật thủy sinh nói chung hấp thu NO_3^- làm giảm nguy cơ ô nhiễm NO_3^- ở nguồn nước mặt [5]. *Azolla* cũng được dùng để xử lí mangan trong nước thải chăn nuôi và vùng đất ngập nước [6] cũng như có thể tham gia xử lí kim loại nặng khác [8-10].

Azolla còn có khả năng sản xuất nhiên liệu sinh học (dầu sinh học và dầu diesel sinh học) và khả năng sử dụng tảo *Azolla macroalgae* trong các ứng dụng xử lý sinh học và phân bón sinh học [6]. *Azolla* hoặc được đưa vào đất trước khi cấy lúa hoặc được trồng xen canh với cây lúa, góp phần nâng cao hiệu quả sử dụng phân N.

Tác động của việc hấp thu kim loại nặng đối với hình thái và quá trình trao đổi chất của *Azolla* cũng đã được thảo luận để hiểu rõ hơn và sử dụng mối liên hệ cộng sinh này trong lĩnh vực xử lý ô nhiễm [7]. Sử dụng *Azolla* để giảm hiện tượng phú dưỡng trong nuôi kết hợp chăn nuôi gia súc/gia cầm, ngoài ra có thể sử dụng bèo hoa dâu trong các hệ thống canh tác khác [8].

Ở những vùng thường xuyên bị dịch bệnh sốt rét (tác nhân chính là muỗi Anopheline) thì bèo hoa dâu là một biện pháp thân thiện với môi trường để hạn chế dịch bệnh [7-10].

3.2. Sử dụng làm phân bón

Azolla có thể được sử dụng như một loại phân bón sinh học khi nó còn ẩm hoặc có thể được làm khô thành dạng hạt hoặc viên để dễ bảo quản và vận chuyển. *Azolla* cũng có thể kết hợp với các thành phần khác để sản xuất "siêu phân bón sinh học" như Hasiru Siri™ - một trong số nhiều sản phẩm được tiếp thị dưới tên Hasiru Organics của Boothankad Group of Estates (BGE) thuộc sở hữu của gia đình Bang Karnataka của Ấn Độ [11].

Việc sử dụng bèo hoa dâu làm phân bón sinh học, giúp giảm lượng đạm urea, tiết kiệm đáng kể tài nguyên nước và năng lượng. Phân hữu cơ *Azolla* có thể sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp, trong nhiều trường hợp có thể giảm tới 60% lượng phân bón tổng hợp mà không làm giảm đáng kể sự tăng trưởng và năng suất hạt của lúa [8].

Việc sử dụng các sinh vật cố định đạm, như *Azolla*, có thể giúp các nước đang phát triển cải thiện một cách hiệu quả nền nông nghiệp bền vững hơn, không có nguy cơ xảy ra các vấn đề liên quan đến tác động bất lợi của phân bón hóa học đối với độ phì nhiêu của đất trong dài hạn, năng suất đất và các vấn đề môi trường [19].

Azolla cần phải được đưa vào luân canh ở các vùng trồng lúa và cần tổ chức sản xuất giống tốt [21]. Ở những vùng 3 vụ lúa/năm, có thể trồng 2 vụ lúa và 1 vụ bèo hoa dâu. Bèo hoa dâu còn có tác dụng kiểm soát cỏ dại trong canh tác lúa nước, góp phần ức chế methan (CH_4) trong đất sản xuất lúa nước [23].

3.3. Giảm phát thải khí nhà kính

Azolla có thể tham gia vào giảm tác động của biến đổi khí hậu nhà kính nhờ khả năng hấp thụ CO_2 gấp nhiều lần cây xanh và gấp đôi sinh khối chỉ sau 3-5 ngày. Ngoài ra, các nghiên cứu gần đây cho thấy *Azolla* còn giúp giảm phát thải khoảng 40% lượng khí nhà kính CH_4 từ ruộng lúa. Như vậy *Azolla* là một trong các công cụ hữu hiệu chống sự nóng lên toàn cầu [11]. Do vậy, mặt nước gần các nhà máy nhiệt điện nên nuôi bèo hoa dâu để giảm CO_2 ra môi trường toàn cầu [6].

Bèo hoa dâu làm thức ăn cho động vật nhai lại giúp giảm phát thải khí methane (CH_4) từ chất thải của chúng. Khí methane gây hiệu ứng nhà kính cao gấp 25 lần (có tài liệu là 28 lần [11]) so với CO_2 trên cùng một tỷ lệ thể tích. Theo một nghiên cứu, đất trồng lúa nước có thả bèo hoa dâu phát thải khí CH_4 bằng 2/3 lượng CH4 phát thải trên đất lúa nước không thả bèo [6].

Sử dụng tổng hợp đạm sinh học - hóa học trong canh tác lúa là con đường hướng tới sản xuất lúa gạo bền vững. Các thí nghiệm đã được thực hiện để đánh giá tác động của việc bón *Azolla* cùng với việc giảm liều lượng bón phân chứa N khuyến nghị đối với lượng phát thải oxit nitơ (N_2O), methan (CH_4), khả năng gây nóng lên toàn cầu (GWP) và khí nhà kính (GHGI) trong sản xuất lúa [8].

3.4. Cung cấp dinh dưỡng và thức ăn

Trong tất cả các chuyến bay vũ trụ từ trước đến nay, các phi hành gia đều được cung cấp oxy, thức ăn và nước từ Trái đất,… và chất thải của họ phải được đưa về Trái đất. Các tàu vận tải thực hiện những chức năng đó, bởi vậy sẽ rất khó khăn cho các chuyến du hành vũ trụ với thời gian và khoảng cách dài. Do đó, khi phi hành gia Liên Xô (cũ) Siencopaki còn sống, ông đã đề xuất khả năng tái chế trong một hệ sinh thái khép kín. Trong hệ thống này, thực vật đóng vai trò rất quan trọng vì chúng quang hợp, hấp thụ CO_2 và sản xuất O_2, cung cấp chất dinh dưỡng và thức ăn. Hơi nước do thực vật thải ra cũng có thể được ngưng tụ và khoáng hóa để sử dụng tiếp. Trong hệ thống hỗ trợ sự sống vòng kín, *Azolla* có thể tồn tại để thực hiện các chức năng thiết yếu [11].

Từ ngày 24 - 30/7/1980, trên trạm vũ trụ Chào mừng 6, hai nhà du hành vũ trụ Gorbatko (Liên Xô cũ) và Phạm Tuân đã làm thí nghiệm về bèo hoa dâu. 5 năm sau, các nhà khoa học của Việt Nam thuộc Viện Sinh vật học, Viện Khoa học vật liệu và của Liên Xô cũ thuộc Viện Các vấn đề Y sinh học, Viện Sinh học phân tử và Di truyền đã có bản báo cáo "Tình trạng không trọng lượng và hoạt động sống của bèo hoa dâu".

Các nhà khoa học ngoài kiến nghị tiến hành nghiên cứu tiếp để sớm đưa bèo hoa dâu sử dụng vào hệ sinh thái kín trong các con tàu vũ trụ còn đề nghị tìm hiểu giá trị dinh dưỡng cho người; tác dụng chống phóng xạ; tính ứng dụng vào đời sống [11] như trồng *Azolla* để sản xuất thức ăn protein bền vững [12, 13].

Khi nghiên cứu sử dụng *Azolla* làm thức ăn gia cầm, Basak và cộng sự (2002) đã kết luận rằng [30] có thể sử dụng bột *Azolla* lên đến 5% trong khẩu phần của gà thịt đã cải thiện năng suất hoặc thay thế đậu nành trong khẩu phần ăn của vịt bằng *Azolla* [14].

Bã hỗn hợp có chứa phân bò và *Azolla pinnata* (1:0,4) có thể tạo ra lượng khí sinh học tối đa so với các loại bã khác. Thức ăn cho cá thông thường cùng với lượng nhất định *Azolla* là phù hợp nhất để làm thức ăn cho cá.

3.5. Sản xuất làm dược liệu

Có khá nhiều nghiên cứu đánh giá về dược lý của loài *Azolla* [15]. Thuốc phylamin (bào chế từ cây bèo hoa dâu) đã được cấp Bằng độc quyền sáng chế và được Bộ Y tế Việt Nam cho phép lưu hành từ năm 1993 với công dụng: Bổ sung dưỡng chất thiết yếu; Tăng sinh lực, thể lực và hạ cholesterol; Tăng cường miễn dịch và giảm tác dụng phụ của xạ trị và hóa trị liệu – góp phần tăng chất lượng sống của bệnh nhân ung thư và người cao tuổi.

4. NHÂN GIỐNG BÈO HOA DÂU

Các nghiên cứu trước đây khi nhân giống đều sử dụng phương pháp vô tính (sinh dưỡng), đây là hạn chế lớn nhất khi muốn đưa cây bèo hoa dâu vào sản xuất đại trà; việc lưu giữ giống cho mùa sau cũng gặp nhiều khó khăn do thời tiết không thuận lợi, sâu bệnh,…

Từ thập niên 80 của thế kỷ XX, Nguyễn Hữu Thước và cộng sự (1987) đã thực hiện đề tài "Sử dụng công nghệ tế bào để thu nhận bèo hoa dâu (hệ cộng sinh của Dương xỉ *Azolla* va vi khuẩn Lam *Anabaena azolla*) và tạo các dạng bèo có tính trạng quý"; thành công trong việc bảo quản bèo giống trong điều kiện thời tiết không thuận lợi và thu nhận một số giống mới có tính trạng quý. Nhóm tác giả đã xây dựng được quy trình thu nhận và tạo cây bèo hoa dâu bằng phương pháp hữu tính và được triển khai thực tế thành công tại Thanh Hóa.

5. VẤN ĐỀ TỒN TẠI VÀ HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

- Sử dụng làm thức ăn, cung cấp O_2, xử lí chất thải trong môi trường không gian (ngoài Trái đất).

- Cần phải xem *Azolla* như là một trong những "công cụ" quan trọng để giảm phát thải khí nhà kính; nông nghiệp hữu cơ, tiến đến một nền nông nghiệp phát triển bền vững.

- Làm thức ăn gia súc (đặc biệt đối với động vật nhai lại) để hạn chế phát thải methan.

- Sử dụng chế phẩm để chữa bệnh ung thư (phylamin), bổ sung dinh dưỡng cho người già yếu.

- Việc sử dụng *Azolla* vẫn còn hạn chế trong nông nghiệp do nhạy cảm với nhiệt độ cao, cường độ ánh sáng, thành phần của môi trường tăng trưởng và công nghệ sản xuất khó khăn (sinh sản hữu tính). Cần kiểm soát chu kỳ sinh dục là tiền đề cho sự phát triển của các chương trình chọn lọc dựa trên di truyền học.

6. GIẢI PHÁP PHÁT TRIỂN BÈO HOA DÂU

- Nghiên cứu và cải tiến công nghệ nhân giống: Hiện nay nhân giống bèo hoa dâu chủ yếu bằng phương pháp vô tính. Cần tập trung nghiên cứu quá trình sinh sản hữu tính và quy trình bảo quản bào tử, phát triển các giống bèo có tính trạng quý, khả năng sinh trưởng ổn định hơn, phù hợp với điều kiện khí hậu đa dạng để nâng cao hiệu quả sản xuất giống và ứng dụng rộng rãi hơn.

- Mở rộng ứng dụng trong nông nghiệp bền vững: *Azolla* nên được phát triển như một công cụ quan trọng trong nông nghiệp hữu cơ, phân bón sinh học, giảm dùng phân bón hóa học, cải tạo đất và nâng cao độ phì nhiêu đất. Đồng thời thúc đẩy hệ thống luân canh hoặc xen canh với cây lúa, đặc biệt ở vùng canh tác 3 vụ lúa/năm nhằm cân bằng dinh dưỡng cho đất và tăng năng suất cây trồng.

- Phát triển các ứng dụng môi trường và xử lý ô nhiễm: Khai thác tối đa khả năng làm sạch nước thải, hấp thu kim loại nặng và giảm phát thải khí nhà kính như CH_4 từ ruộng lúa và khí thải động vật. Tăng cường nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi *Azolla* trong xử lý môi trường, phục hồi nguồn lợi thủy sản, và liên kết với các hệ thống sinh thái khác để tạo hệ sinh thái cân bằng.

- Phát triển chế phẩm từ *Azolla* trong y dược và thức ăn: Nghiên cứu sâu hơn về các tính năng dược liệu của *Azolla*, mở rộng sản xuất các chế phẩm hỗ trợ sức khỏe như Phylamin và các sản phẩm bổ sung dinh dưỡng.

- Ứng dụng *Azolla* trong các hệ sinh thái khép kín và không gian: Nghiên cứu và ứng dụng *Azolla* trong hệ thống sinh thái kín, như môi trường không gian và các chuyến bay lâu dài nhằm tái chế không khí, cung cấp dinh dưỡng và thức ăn, đồng thời xử lý chất thải sinh học.

- Giải pháp nâng cao nhận thức và thúc đẩy lấy công nghệ vào sản xuất: Tuyên truyền, đào tạo và hỗ trợ kỹ thuật về lợi ích và cách thức sử dụng *Azolla* hiệu quả trong nông nghiệp và môi trường. Tổ chức sản xuất giống tốt, quy trình nuôi trồng đại trà để tạo chuỗi giá trị bền vững cho sản phẩm *Azolla*.

Các giải pháp nêu trên thúc đẩy việc ứng dụng và phát triển bèo hoa dâu hiệu quả, góp phần bảo vệ môi trường và phát triển nông nghiệp bền vững trong tương lai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Thị Thu Hương, Khoa học - Công nghệ của Báo Nông nghiệp Việt Nam, [Online]. Available: baonongnghiepdientu@gmail.com. [Accessed 02/5/2023].
2. Nor Anis Nadhirah Md Nasir, Irnis Azura Zakarya, Saadi Ahmad Kamaruddin, Comparative hyperaccumulator of *Azolla pinnata* and *Lemna minor* for livestock wastewater treatment: morpho-physiological and genetic approach, [Online]. Available: https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2572090/v1. [Accessed 03 5 2023].
3. S. Prabakaran a, T. Mohanraj a, A. Arumugam b, S. Sudalai c. A state-of-the-art review on the nvironmental benefits and prospects of Azolla in biofuel, bioremediation and biofertilizer applications, [Online]. Available: DOI: https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2572090/v1. [Accessed 03/5/2023].
4. Maldonado a, Edmundo G. Moreno Terrazas b, Franz Zirena Vilca c d (2022). Application of duckweed (Lemna sp.) and water fern (*Azolla* sp.) in the removal of pharmaceutical residues in water: State of art focus on antibiotics, [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156565. [Accessed 03/5/2023].
5. Mahmoud F. Seleiman, Omnia M. Elshayb, Abdelwahed M. Nada, Sara A. El-leithy, Lina Baz, Bushra A. Alhammad and Ayman H. A. Mahdi (2022). Azolla Compost as an Approach for Enhancing Growth, Productivity and Nutrient Uptake of Oryza sativa L., [Online]. Available: Agronomy 2022, 12(2), 416; https://doi.org/10.3390/agronomy12020416. [Accessed 03/5/2023].
6. Anjuli Sood, Perm L. Uniyal, Radha Prasanna & Amrik S. Ahluwalia, Phytoremediation Potential of Aquatic Macrophyte, Azolla, vol. 41, pp. 122-137, 2012.
7. Paul Brouwer, Henriette Schluepmann, Klaas GJ Nierop, Janneke Elderson, Peter K Bijl, Ingrid van der Meer, Willem de Visser, Gert- Jan Reichart, Sjef meekens, and Adrie van der Werf (2018). Growing Azolla to produce sustainable protein feed: the effect, Growing Azolla to produce sustainable protein feed: the effect, Journal of The Science of Food and Agriculture. Vol. 98(12): 4759-4768, 2018.
8. Andre Lejeune, Arsennia Cagauani and Charles Van Hovei, (1998), Azolla Research and Development: Recent Trends and Priorities, in the 8th Congress of the African Association for Biological Nitrogen Fixation, November 23-27, 1998, 1999.
9. Francisco Carrapici, Generosa Teixeira and M. Adelia Diniz (2000). Azoll as a biofertilizer in Africa. A challenge for the future, Revista de Ciências Agrárias, Lisboa, Portugal, Vol. 23 (3-4), 2000, 120-138, 2000.

10. Basak, B., Pramanik, A. H., Rahmnan, M. S., Taradar, S. U. & Roy. B.C., Azolla (*Azolla pinnata*) as a feed ingredient in broiler ration, Int. J. Poult. Sci., 29-24., 2002.
11. Becerra, M. , Preston, T. R. & Ogle, B., Effect of replacing whole boiled soya beans with azolla in the diets of growing ducks., Livestock Research and Rural Development, Vol. 7, No. 3, 1-10. 1995.
12. Costa, M.L., Santos, M.C., Carrapiço, F. & Pereira, A.L, *Azolla anabaena's* behaviour in urban wastewater and artificial media – Influence of combined nitrogen. Water Research, Vol. 43, 3743-3750, 2009.
13. D. S. K. &. C. A. K. Das. Potential of *Azolla pinnata* as biogas generator and as a fish-feed, Indian J. Environm. Health. Vol. 36, 186-191., 1994.
14. Jane, S. K., Vasudevan, P. & Jha, N. K., Removal of some heavy metals from polluted water by aquatic plants: Studies on duckweed and water velvet. Biol. Wastes. Vol. 28, 115-126., 1989.

Abstract. Although *Azolla* species (BHD - *Azolla*) are the smallest plants in the world, they have the significant commercial value. *Azolla* floats on the water surface and is found in the freshwater and the brackish environments.

Azolla is one of the fastest-growing plants globally and can double its surface area every 5 to 10 days. Due to its nitrogen-fixing ability, *Azolla* has been widely used as a biofertilizer for the rice. *Azolla* absorbs and removes most of the phosphate and nitrate in water, and this process can be enhanced when co-cultivated with duckweed, providing an integrated system that removes most phosphate and nitrate from the wastewater.

Azolla can be used as a bio-fertilizer when it is still moist or it can be dried into granules or pellets for easier storage and transportation. *Azolla* can also be combined with other ingredients to produce a "super bio-fertilizer." Using duckweed as a bio-fertilizer helps to reduce the urea nitrogen usage, significantly saving water and energy resources. *Azolla* organic fertilizer can be used alone or in combination and in many cases, it can reduce the synthetic fertilizer usage by up to 60% without significantly affecting rice growth and grain yield.

Keywords: *Azolla* species, biofertilizer. *Azolla* organic fertilizer, nitrogen – fixing ability

Hành trình xanh hóa từ nhà máy đến ruộng vườn của Công ty phân bón Bình Điền

TS. Phạm Anh Cường[1], GS. Nguyễn Bảo Vệ[2],

ThS. Phan Văn Tâm[3], ThS. Hồ Thế Huy[4]

Công ty CP Phân bón Bình Điền

1. MỞ ĐẦU

"Xanh hóa" là chiến lược mới của Công ty CP Phân bón Bình Điền (gọi tắt là Công ty) nhằm chuyển đổi quy trình, công nghệ sản xuất và sử dụng sản phẩm nhằm giảm tối đa các tác động tiêu cực đến môi trường, khí hậu, tài nguyên thiên nhiên và sức khỏe con người, đồng thời tối ưu hóa hiệu quả kinh tế và hướng tới phát triển bền vững cho ngành nông nghiệp.

Hiện tại, Công ty đang tập trung vào hai công đoạn chính:

- Xanh hóa trong sản xuất với việc áp dụng các giải pháp và công nghệ thân thiện với môi trường trong quá trình sản xuất phân bón nhằm giảm phát thải khí nhà kính (KNK), đặc biệt là khí CO_2 và N_2O;

- Hướng dẫn sử dụng phân bón thông minh, tuân thủ nguyên tắc 4 đúng, thay đổi thói quen và kỹ thuật bón phân để nâng cao hiệu suất sử dụng dinh dưỡng, giảm lượng phân bón thất thoát và phát thải KNK.

Đây cũng là hướng đi của Công ty trong việc thực hiện Quyết định số 13/2024/QĐ-TTg, ngày 13/8/2024 của Thủ tướng Chính phủ Ban hành danh mục lĩnh vực, cơ sở phát thải KNK phải thực hiện kiểm kê KNK (cập nhật) có hiệu lực từ 01/10/2024.

2. HÀNH TRÌNH XANH HÓA CỦA CÔNG TY BÌNH ĐIỀN

2.1. Xanh hóa quy trình và công nghệ sản xuất tại nhà máy

Công ty Bình Điền là đơn vị sản xuất phân bón nên các giải pháp xanh hóa trong sản xuất tập trung vào các vấn đề sau:

a) Sử dụng nguyên liệu thông minh: Công ty ưu tiên sử dụng nguyên liệu là các sản phẩm có chất lượng cao, có bổ sung hoạt chất nâng cao hiệu quả hoặc các phân đơn có dấu chân carbon thấp. Ngoài ra, với một số loại phân bón, Công ty đang bổ sung vi sinh vật là các chủng vi khuẩn dạng bào tử có khả năng phân hủy chất hữu cơ, giải phóng dinh dưỡng dễ tiêu, giảm phát thải CH_4.

b) Sử dụng hiệu quả nguồn nước: Sản xuất phân bón sử dụng khá nhiều nước. Trước đây xử lý nước thải tập trung, kết hợp các phương pháp cơ học, hóa lý, sinh học. Nước thải sau xử lý đạt tiêu chuẩn loại A trước khi thải ra môi trường bên ngoài. Hiện nay, ứng dụng công nghệ theo hướng xanh hóa, nước sau xử lý sẽ được tập trung về bể chứa sinh thái nhằm tái sử dụng theo hướng tuần hoàn, một phần phục vụ tưới cây xanh, phần còn lại mới thải ra môi trường.

c) Nâng cao tỷ lệ sử dụng năng lượng tái tạo: Công ty có kế hoạch chuyển đổi dần từ sử dụng nhiên liệu hóa thạch sang nhiên liệu sinh khối và thay thế điện lưới bằng điện áp mái (năng lượng mặt trời). Theo kế hoạch năm 2026 sẽ cắt giảm KNK của các đơn vị thành viên tính theo CO_2e là: Công ty Bình Điền Mekong 450 tấn, Công ty Bình Điền Lâm Đồng 4.540 tấn, Công ty Bình Điền Quảng Trị 1.070 tấn và Công ty Bình Điền mẹ là 2.100 tấn.

d) Xử lý chất thải rắn

- Tăng cường tái sử dụng nhiều lần bao bì trước khi thải bỏ, hoặc được tái chế.

- Từng bước chuyển đổi sang sử dụng bao bì có khả năng phân hủy sinh học cao và thân thiện môi trường.

- Chất thải rắn công nghiệp gồm bao bì chứa nguyên liệu bị rách bỏ (như bao PP, PE, pallet gỗ, dây PE, chỉ may bao,… được đơn vị có chức năng thu gom và xử lý 01 tháng/lần, đảm bảo không gây tác động xấu đến môi trường.

- Xỉ than phát sinh từ quá trình đốt lò hơi và lò sấy sẽ được thu gom và xử lý và tái chế làm gạch không nung. Công ty cũng đang chuyển đổi từ đốt than đá sang sử dụng nhiên liệu sinh khối nhằm giảm chất thải xỉ than. Năm 2025 nhiên liệu sinh khối (phụ phế phẩm nông nghiệp, từ chế biến gỗ) đã thay thế cho nhiên liệu than đá từ 10-12%.

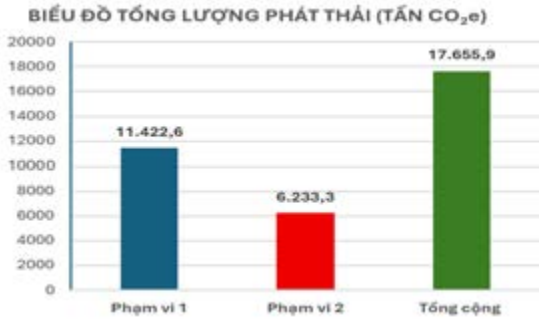
- Rác thải sinh hoạt được thu gom vào các thùng có nắp đậy, sau đó được xử lý hàng ngày.

e) Xử lý khí thải: Các loại khí thải như CO, NO_x (tính theo NO_2), SO_2, bụi được đo theo QCVN 19:2009/BTNMT về khí thải công nghiệp.

Kết quả quan trắc các chỉ tiêu về chất lượng khí thải năm 2020: Qua các đợt kiểm tra đều thấp hơn nhiều so với Quy chuẩn Việt Nam, cụ thể SO_2 <10 mg/Nm^3 (QCVN là 500 mg/Nm^3), NO_x từ 10-43 mg/Nm^3 (QCVN là 850 mg/Nm^3), CO từ < 10-713 mg/Nm^3 (QCVN là 1000 mg/Nm^3),… Công nghệ xử lý: kết hợp giữa xử lý bằng hệ thống cyclon li tâm, lọc bụi túi vải và hấp thu bằng nước trước khi thải ra môi trường. Công nghệ xử lý theo hướng xanh hóa: Chuyển đổi công nghệ làm nguội sản phẩm trực tiếp bằng khí trời sang làm nguội bằng nước gián tiếp tuần hoàn nhằm giảm lượng khí phát thải, với lộ trình chuyển đổi: Dây chuyền số 1, 2 và 3 cho năm 2026, 2027 và 2028 với khí thải cắt giảm tương ứng là 12%, 24% và 35% tổng lượng CO_2e.

Kết quả kiểm kê KNK 2024: Kết quả kiểm kê KNK năm 2024, bao gồm cả phát thải trực tiếp (phạm vi 1) và gián tiếp (phạm vi 2), trong 3 nguồn đóng góp phát thải lớn nhất là than đá, dầu DO và điện, trong đó đốt than phục vụ lò hơi, lò sấy đóng góp phát thải KNK là 11.017,7 tấn CO_2e, chiếm 62,4% và dầu DO cho xe nâng, xe tải là 258,5 tấn CO_2e, chiếm 1,46%, điện là 6.233,3 tấn CO_2e, chiếm 35,3% trong tổng lượng khí phát thải là 17.655,9 tấn CO_2e /năm (Hình 1 và Hình 2).

Hình 1. Tỷ lệ phát thải khí nhà kính phạm vi 1 và 2 năm 2024 (%)



Hình 2. Tổng lượng phát thải KNK năm 2024 (tấn CO_2e)

Công nghệ xử lý theo hướng xanh hóa: Tập trung xử lý các nguồn nguyên liệu gây phát thải KNK chiếm tỷ trọng lớn như than, điện, dầu DO, cụ thể:

- Đối với than đá: Chuyển dần sang sử dụng bằng chất đốt sinh khối (viên nén và phụ phẩm ngành nông nghiệp), năm 2025 đã thay thế được 10-12 % năng lượng từ than đá.

- Đối với điện lưới: Chuyển dần sang sử dụng năng lượng tái tạo bằng hệ thống pin mặt trời áp mái (công suất dự kiến 560 kW, cung cấp được khoảng 10 % nhu cầu toàn nhà máy).

- Đối với dầu DO: sử dụng xe điện để thay thế các dòng xe sử dụng dầu DO như hiện nay.

Với nỗ lực không ngừng nhiều năm, ngày 25/12/2020 Công ty đã nhận được chứng nhận ISO 14001:2015 về tiêu chuẩn Hệ thống quản lý môi trường trong lĩnh vực sản xuất và kinh doanh phân bón.

2.2. Xanh hóa trong phát triển sản phẩm mới, phát thải thấp

Với chủ trương nâng cao chất lượng, hiệu quả sử dụng để giảm lượng phân bón, Công ty đã tập trung nghiên cứu và sản xuất các loại phân bón có hiệu suất sử dụng cao đóng góp cho hành trình xanh hóa nền nông nghiệp như các loại phân bón hữu cơ, phân bón cân bằng dinh dưỡng trong đất giúp nâng cao hiệu quả

sử dụng phân bón, giảm lượng bón từ đó giảm phát thải ra môi trường. Ngoài ra, các dòng sản phẩm phân bón thế hệ mới (EEFs - Enhanced Efficiency Fertilizers) như phân bón chậm tan có kiểm soát (giúp nâng cao hiệu quả sử dụng và giảm thất thoát phân bón thải ra môi trường), bổ sung hoạt chất Agrotain (tiết kiệm đạm), Avail (tiết kiệm lân).

Với định hướng phát triển các dòng sản phẩm vừa có hiệu quả sử dụng cao, vừa thân thiện với môi trường, Công ty đã nghiên cứu bổ sung các chủng vi sinh vật chức năng vào phân bón, được gọi là dòng sản phẩm "BiO" như BioCanxi (phân bón trung vi lượng cải thiện môi trường đất), Bio-Lúa 1 (bón thúc giai đoạn lúa non và đẻ nhánh), Bio-Lúa 2 (bón thúc đón đòng).

Các sản phẩm này đều có vai trò trong hành trình xanh hóa ruộng vườn được nông dân và thị trường chấp nhận. Riêng bộ sản phẩm "BiO" gồm BioCanxi, Bio Lúa 1 và Bio Lúa 2 tuy mới ra thị trường từ vụ Hè Thu 2024, Đông Xuân 2024-2025 và Hè Thu 2025 (3 vụ) đã tiêu thụ được trên 5.000 tấn.

Hướng tới tương lai, Công ty đã hợp tác với các công ty công nghệ sinh học trong nước như Bio Spring của Tập đoàn PAN, với Viện Nghiên cứu lúa gạo quốc tế (IRRI), Công ty SporeGen Limited (Anh Quốc) để nghiên cứu ứng dụng các chủng vi sinh vật có tác dụng giảm phát thải khí CH_4 trong sản xuất lúa nước (CH_4 đóng góp cho việc ấm lên toàn cầu gấp khoảng 28-30 lần CO_2 trong khung đánh giá là 100 năm). Đây là mục tiêu Công ty đang nỗ lực hoàn thành trong năm 2026 để phát triển dòng sản phẩm Bio có chủng vi sinh vật quan trọng này. Các sản phẩm nổi bật của hành trình này là:

2.2.1. Phân bón chuyên dùng

Hành trình nghiên cứu phân bón chuyên dùng đã chuyển đổi mạnh mẽ từ các loại phân bón phổ thông, phổ rộng sang bộ phân bón chuyên dùng có hiệu suất sử dụng cao hơn, đáp ứng tốt trong các quy trình bón phân đúng, bón phân chính xác.

- Từ năm 1997, Công ty đã nghiên cứu và đưa ra thị trường bộ phân bón chuyên dùng cho lúa có tên là Đầu Trâu 997, 998 và 999 được Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn công nhận là Tiến bộ kỹ thuật.

Các năm tiếp theo, Công ty đã hợp tác với các Viện nghiên cứu, trường đại học trong và ngoài nước để nghiên cứu chuyên sâu về phân bón chức năng cho từng loại cây, từng loại đất với mục tiêu tăng năng suất, chất lượng cây trồng nhưng phải ổn định và nâng cao độ phì cho đất. Với chiến lược như vậy, hàng năm Công ty luôn cho ra đời các bộ phân bón chuyên dùng mới như phân bón chuyên dùng cho lúa (Đầu Trâu L1, L2), Đầu Trâu TE A1, Đầu Trâu TE A2 và đã cho hiệu quả vượt trội so với các loại phân bón thông thường.

- Bộ phân bón chuyên dùng cho lúa dựa trên cơ sở cân bằng Ca/Mg (Đầu Trâu BioCanxi) và bổ sung các chủng vi sinh vật chức năng chọn lọc (Đầu Trâu BioCanxi, Đầu Trâu Bio Lúa 1, Đầu Trâu Bio Lúa 2) đã khẳng định Bình Điền đang đi đúng hướng "xanh hóa" trên cánh đồng.

Kết quả các mô hình ngoài sản xuất từ 2016-2022 đã giúp giảm giống từ 72-85 kg/ha, giảm 25-28 kg N/ha, giảm thuốc BVTV là 476.000 đồng/ha, năng suất tăng 0,31 tấn/ha (4%) so với đối chứng, lợi nhuận cao hơn đối chứng từ 4,3-5,9 triệu đồng/ha (khoảng 26-30%), giảm ô nhiễm môi trường do giảm phân đạm và thuốc Bảo vệ thực vật (Nguồn: Trung tâm Khuyến nông 13 tỉnh Đồng bằng sông Cửu Long, 2016-2022). Đặc biệt có ý nghĩa khi tiết giảm được 25-28 kgN/ha, tương đương giảm được từ 146,2-163,9 kg CO_2e/ha, theo cách tính Ủy ban liên Chính phủ về Biến đổi khí hậu (IPCC).

2.2.2. Phân bón tiết kiệm đạm

Đây là dòng sản phẩm được bổ sung Agrotain (N-(n-Butyl) thiophosphoric triamide), hợp tác với Hoa Kỳ, được khảo nghiệm và cho ra thị trường năm 2012 với tên thương mại như Đạm hạt vàng Đầu Trâu 46A^{+}, Đầu Trâu 20-20-TE Agrotain, Đầu Trâu TE A1, TE A2,… Các loại phân bón này đã chứng minh hiệu quả tiết kiệm đạm trung bình 35%, trong khi vẫn đạt năng suất tương đương hoặc cao hơn so với sử dụng đạm thông thường.

2.2.3. Phân bón tiết kiệm lân

Đây là loại phân bón có bổ sung hoạt chất bảo bệ các ion (PO_4^{3-}) khỏi bị ion sắt (Fe^{2+}, Fe^{3+}), nhôm (Al^{3+}) và canxi (Ca^{2+}), magie (Mg^{2+}) trong đất cố định về dạng khó tan, làm giảm hiệu quả sử dụng lân. Kết quả nghiên cứu và ứng dụng từ năm 2012 đến nay cho thấy Đầu Trâu DAP-Avail và các loại phân bón Đầu Trâu khác có lân -Avail đã tiết kiệm từ 30-35 lượng lân sử dụng nhưng năng suất tương đương hoặc cao hơn so với tập quán, nhất là trên đất phèn mặn.

2.2.4. Phân bón nhả chậm có kiểm soát (Controlled-Release Fertilizer)

Phân bón Smart zint (kẽm thông minh) là phân bón vi lượng được sản xuất bằng công nghệ đặc biệt, chỉ tan trong dịch tiết của rễ cây, do vậy Smart zint tồn tại trong đất không bị rửa trôi hay cố định bởi các yếu tố khác trong đất, nên hiệu quả sử dụng phân bón vi lượng kẽm thông minh rất cao.

2.3. Xanh hóa trong quá trình sử dụng phân bón thông qua các chương trình canh tác thông minh thích ứng với biến đổi khí hậu (CTTM)

Trên cơ sở bộ phân bón chuyên dùng Đầu Trâu, Công ty đã xây dựng các chương trình CTTM cho từng loại cây, nhóm cây đáp ứng tính đặc thù của thổ nhưỡng và sinh thái để đạt hiệu quả sản xuất cao. Một số điển hình như sau:

2.3.1. Chương trình canh tác lúa thông minh thích ứng với biến đổi khí hậu tại Đồng bằng sông Cửu Long (2016-2022)

Năm 2016, Công ty cùng với Trung tâm Khuyến nông Quốc gia và khuyến nông các tỉnh Đồng bằng sông Cửu Long triển khai Chương trình với 6 vụ liên tục từ Hè Thu 2016 đến Đông Xuân 2021–2022. Bộ sản phẩm phân bón cho lúa là Đầu Trâu mặn phèn (4% N + 14% P_2O_5+14,2% Ca) sử dụng cho bón lót; Đầu TrâuTE A1 (21% N+14% P_2O_5+7% K_2O); Đầu Trâu TE A2 (17% N + 4% P_2O_5+21% K_2O) sử dụng cho bón thúc.

Kết quả quy trình canh tác lúa sử dụng bộ phân bón chuyên dùng nêu trên đã được Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn (nay là Bộ Nông nghiệp và Môi trường) công nhận là Tiến bộ kỹ thuật năm 2023 (theo Quyết định số 102/QĐ-TT-VPPN, ngày 14/3/2023).

2.3.2. Dự án "Phát triển các giải pháp phân hủy rơm rạ trên đồng ruộng, tăng cường sức khỏe đất và giảm phát thải KNK trong canh tác lúa tại Đồng bằng sông Cửu Long" 2024 – 2027

Đây là Chương trình hợp tác giữa Công ty CP Phân bón Bình Điền với Viện Nghiên cứu lúa gạo Quốc tế (IRRI) và Viện Nghiên cứu lúa Đồng bằng sông Cửu Long với mục tiêu xác định được phương pháp xử lý rơm rạ trên đồng ruộng hiệu quả, góp phần nâng cao sức khỏe đất, tăng hiệu quả sử dụng phân bón, giảm phát thải KNK và tăng thu nhập cho người tham gia chuỗi sản xuất lúa gạo tại Đồng bằng sông Cửu Long.

Kết quả nghiên cứu bước đầu (năm 2025) cho thấy: Đã phân lập được 216 chủng vi sinh vật phân hủy rơm rạ (68 chủng từ mẫu đất mặt, 118 chủng từ mẫu đất vùng rễ và 30 chủng từ mẫu rơm rạ), 95 chủng vi sinh vật oxy hóa methane (39 chủng từ mẫu đất mặt, 42 chủng từ mẫu đất vùng rễ và 14 chủng từ mẫu rơm rạ), 67 chủng vi sinh vật (phân lập từ mẫu đất mặt, đất vùng rễ và mẫu rơm rạ) có khả năng phân giải CMC (Carboxymethyl Cenlulose). Đã đánh giá được 7 chủng vi sinh vật về khả năng oxy hóa methane. Hợp tác nghiên cứu sẽ tiếp tục sàng lọc tìm ra các chủng xuất sắc để đưa vào phân bón đáp ứng mục tiêu xanh hóa trên cánh đồng của Công ty.

2.3.3. Mô hình"Đánh giá hiệu quả xử lý rơm rạ bằng phân bón Đầu Trâu BioCanxi đối với sức khỏe đất và giảm phát thải tại xã Hòn Đất, tỉnh An Giang" (Chương trình do Công ty phối hợp với Trung tâm Khuyến nông tỉnh Kiên Giang (cũ) trong vụ Hè Thu), tại Ấp Sơn An, xã Hòn Đất, tỉnh An Giang)

Khi sử dụng phân bón Đầu Trâu BioCanxi đã giảm lượng phân đạm bón (35,5 kg N/ha), lợi nhuận tăng 41%. Theo hệ số của IPCC, mô hình cũng giảm được 207,8 kg CO_2e/ha/vụ. Ngoài ra, các đánh giá sơ bộ cũng cho thấy BioCanxi bón lót kết hợp cày vùi rơm rạ giúp phân hủy rơm rạ tại ruộng nhanh hơn, góp phần cải thiện sức khỏe đất.

2.3.4. Dự án Khuyến nông Trung ương "Xây dựng mô hình canh tác lúa giảm phát thải phục vụ phát triển bền vững vùng nguyên liệu lúa gạo xuất khẩu ĐBSCL" (do Công ty làm chủ dự án triển khai tại 6 tỉnh Đồng bằng sông Cửu Long, từ 2024-2025)

Cơ sở xây dựng mô hình áp dụng theo quyết định của Cục Trồng trọt nay là Cục Trồng trọt và Bảo vệ thực vật, Bộ Nông nghiệp và Môi trường (chi tiết tại phần Tài liệu tham khảo)

Kết quả đạt được: Giảm từ 30 đến 84 kg/ha lúa giống so với ngoài mô hình; Trung bình các mô hình giảm được 41,72 kg N/ha, tương đương giảm 244,2 kg CO_2e/ha so với đối chứng; Cùng với cắt giảm lượng đạm trong phân bón chuyên dùng, lượng lân cũng giảm trung bình 22,68 kg P_2O_5kg/ha, kali là 16,05 kg K_2O/ha; Giảm số lần phun thuốc bảo vệ thực vật từ 8,17 lần (ruộng đối chứng) xuống còn 6,36 lần (ruộng

mô hình), giảm 22%. Kết quả các mô hình của Công ty đã cho năng suất tăng trung bình là 1,94 tấn/ha, tăng 30,81%, tỷ suất lợi nhuận của người trồng lúa trong dự án đạt từ 47,2%-67,5%, trung bình là 57,35 % (năm 2025) cao hơn so với mục tiêu trên 40% (vào năm 2025) và 50% (đến năm 2030) của đề án "Phát triển bền vững một triệu héc ta chuyên canh lúa chất lượng cao và phát thải thấp gắn với tăng trưởng xanh vùng Đồng bằng sông Cửu Long đến năm 2030" là 17,35%.

3. KẾT LUẬN

Hành trình Xanh hóa của Công ty CP phân bón Bình Điền là sự kết hợp đồng bộ giữa sản xuất phân bón sạch hơn và sử dụng thông minh hơn để hướng tới một nền nông nghiệp sinh thái, hiện đại, là chiến lược phát triển vì lợi ích lâu dài của cả doanh nghiệp, cộng đồng và xã hội. Bình Điền khẳng định Hành trình xanh hoá là sự đầu tư nghiêm túc cho tương lai góp phần cho nông nghiệp Việt Nam thêm xanh và cam kết kiên định với sứ mệnh "Đầu Trâu – Bạn đồng hành của Nhà nông".

Để hành trình xanh hóa của Bình Điền luôn hiện diện trong trong từng khâu sản xuất trong nhà máy, trên đồng ruộng rất cần có sự hỗ trợ của Nhà nước, sự đồng hành của nông dân, các đối tác, nhà khoa học vì một nền nông nghiệp Việt Nam Xanh và thịnh vượng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Quyết định số 13/2024/QĐ-TTg, ngày 13/8/2024 của Thủ tướng Chính phủ ban hành Danh mục lĩnh vực, cơ sở phát thải KNK phải thực hiện kiểm kê KNK (cập nhật) có hiệu lực từ 01/10/2024.
2. Các báo cáo của các chương trình do Công ty CP Phân bón Bình Điền chủ trì.
3. Quyết định số 145/QĐ-TT-CLT ngày 27/3/2024 của Cục Trồng trọt ban hành Quy trình canh tác lúa chất lượng cao phát thải thấp.
4. Quyết định số 102/QĐ-TT-VPPN ngày 09/3/2023 của Cục Trồng trọt ban hành "Quy trình canh tác lúa tổng hợp thích ứng với biến đổi khí hậu vùng Đồng bằng sông Cửu Long".
5. Quyết định số 396/QĐ-TT-VPPH ngày 31/10/2023 của Cục Trồng trọt ban hành Quy trình kỹ thuật cơ giới hóa gieo sạ tăng hiệu quả và giảm phát thải KNK vùng Đồng bằng sông Cửu Long.
6. Quyết định số 248/QĐ-TT-CTT ngày 10/7/2023 ban hành Quy trình quản lý rơm rạ theo hướng nông nghiệp tuần hoàn và phát thải thấp kèm theo Sổ tay hướng dẫn sử dụng.
7. Bùi Dương Quyền - Hành trình đưa vi sinh vật vào phân bón Đầu Trâu BioCanxi, Tạp chí Công Thương, 22 tháng 7 năm 2025.
8. Đầu Trâu – Canxi, vì một nền nông nghiệp phát triển bền vững, 04/9/2025, Lê Thanh Tùng, Tạp chí Công Thương.

Abstract. "Greening" is the new strategy of Binh Dien Fertilizer Joint Stock Company. The company is focusing on two main stages:

- Greening in production by applying the environmentally friendly solutions and the technologies in the fertilizer production process to reduce the greenhouse gas (GHG) emissions, particularly CO2 and N2O;

- Guiding the use of the smart fertilizers, adhering to the 4-rights fertilizer principle, changing the fertilization habits and the techniques to improve the nutrient use efficiency, to reduce the fertilizer loss and lower GHG emissions.

Binh Dien Company focuses on the following issues: Using smart raw materials; Efficient use of the water resources; Increasing the rate of the renewable energy usage; Solid waste treatment. The prominent products of Binh Dien Company at present include: Specialized fertilizers; Nitrogen-saving fertilizers; Phosphate-saving fertilizers; Controlled-release slow fertilizers.

Keywords: Greening, smart fertilizer, specialized fertilizer, nitrogen – saving fertilizer, phosphate – saving fertilizer, fertilizer loss.

Nhiệt phân khí hóa Biochar – công nghệ xanh, ứng dụng đa ngành

Võ Tuấn Toàn

Công ty Phân bón Bình Định

1. MỤC TIÊU

- Giới thiệu công nghệ sản xuất than sinh học Biochar: Nhiệt phân khí hóa.

- Hướng đến sử dụng nhiệt sinh khối thay thế nhiên liệu hóa thạch.

- Ứng dụng đa ngành: Nông nghiệp, Chăn nuôi, Công nghiệp nhiệt và Môi trường.

- Biochar, nguồn carbon tái sinh lưu trữ ổn định lâu dài ở đất, loại bỏ CO_2 vĩnh viễn khỏi khí quyển, có thể đổi thành tín chỉ carbon, tham gia thị trường tín chỉ carbon.

2. BIOCHAR

Biochar (than sinh học) là một loại vật liệu giống than củi, giàu carbon, được tạo ra từ quá trình nhiệt phân sinh khối thực vật (pyrolysis) hay khí hóa (gasification) trong điều kiện thiếu oxy, nhiệt độ cao từ 300 đến cả 1000 °C. Nguồn nguyên liệu để sản xuất biochar rất đa dạng, chủ yếu tận dụng phụ phẩm gỗ lâm nghiệp (vỏ, cành, nhánh cây, mạt cưa,…) đến các loại phế phẩm nông nghiệp (xơ dừa, rơm rạ, vỏ trấu, vỏ lạc, vỏ cà phê, bã mía,… và loại rác thải hữu cơ khác).

Nguyên tố hóa học carbon (C) của biochar thuộc dạng than vô định hình, nó có khả năng hấp thụ rất tốt những phân tử của các chất khác từ những chất khí, hơi, dung dịch và giữ chúng lại trên bề mặt của mình. Chất có khả năng hút các chất khác gọi là sự hấp phụ (*A.T. Pilippenco*). Do vậy, biochar không chỉ là một vật liệu cải thiện đất đơn thuần, nó là một công cụ sinh thái mạnh mẽ, mang lại nhiều giá trị khoa học và môi trường sâu sắc.

3. BIOCHAR, CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT VÀ SẢN PHẨM

Công nghệ sản xuất biochar và sản phẩm của nó thuộc dạng vừa cũ vừa mới. Cũ là bởi con người đã làm được các loại than củi từ lâu đời; Mới là nay công nghệ đã được nghiên cứu hoàn chỉnh hơn, tạo nên sản phẩm biochar hữu ích ứng dụng đa ngành và được đánh giá rất cao vai trò to lớn của biochar trong ứng phó biến đổi khí hậu và nông nghiệp tuần hoàn.

Sản xuất biochar thông thường được thực hiện bằng hai kiểu công nghệ. Nhiệt phân hoặc khí hóa, gián đoạn hay liên tục; Nhiệt phân nhanh hay nhiệt phân chậm, nhiệt độ cao hay thấp,… Chất lượng và công nghệ sản xuất biochar được lựa chọn theo mục đích sử dụng, đối tượng nguyên liệu bằng nhiều kiểu lò biochar từ đơn giản đến phức tạp, cố định đến di động, quy mô công nghiệp hay gia đình nông hộ tự cung tự tiêu.

3.1. Nhiệt phân biochar (pyrolysis)

Công nghệ nhiệt phân biochar là quá trình chuyển hóa sinh khối hữu cơ trong điều kiện yếm khí ít oxy, thu được 3 dòng sản phẩm: Than sinh học (biochar - thể rắn, màu đen, chiếm khoảng 10-40% khối lượng), khí tổng hợp (syngas, 15-20%, gồm CO, H_2, CH_4, CO_2) và dầu sinh học hắc ín (bio-oil- dạng lỏng, 20-25%). Nhiệt độ nhiệt phân khoảng (300 - 800 °C), áp suất thường. Tỷ lệ các dòng sản phẩm phụ thuộc vào nhiệt độ, tốc độ gia nhiệt, thời gian lưu nhiệt. Nhiệt độ thấp thu nhiều biochar, nhiệt độ cao thu nhiều khí và dầu sinh học. Tuy nhiệt phân biochar tạo ra 3 dạng sản phẩm nhưng phần lớn tập trung vào sản phẩm chính là biochar dùng cho các mục đích: Lấy than sinh học chất lượng cao (carbon > 90%) làm nhiệt lượng sạch, lọc nước; biochar có chất lượng thấp hơn dùng cải thiện đất trồng trọt, xử lý chất thải chăn nuôi,… Sản phẩm dạng lỏng tồn tại trong khói thải (nếu ngưng tụ hóa lỏng sẽ thu được giấm gỗ sinh học) và dầu hắc ín; Sản phẩm dạng khí hầu như không sử dụng được nhiều vì tỷ lệ không cao, kiểm soát và thu hồi khá phức tạp.

Nước ta hiện nay có một số công ty sản xuất biochar từ nguyên liệu cây bạch đàn rừng trồng, cây cà phê già cỗi,… theo kiểu công nghệ nhiệt phân chậm (20-25 ngày), khử oxy nhiệt độ cao (900-1000 °C), chu trình gián đoạn, kiểu lò cố định tạo ra than sinh học chất lượng cao (than trắng - hàm lượng carbon cố định lớn

hơn 90%, nhiệt lượng > 7500 kJ/kg, khi cháy không mùi, không khói phục vụ xuất khẩu) và còn thu thêm sản phẩm phụ là giấm gỗ sinh học dùng khử mùi phát thải hữu cơ như Công ty BIFFA Bình Định. Họ cũng sản xuất nhiệt phân biochar liên tục từ phụ phẩm vỏ trấu lúa, vỏ cà phê, vụn gỗ, nhành cây,… có chất lượng carbon thấp hơn (còn gọi là than đen) làm nguyên liệu phân bón hữu cơ.

Tại Thanh Hóa, Công ty Bombo King Vina áp dụng sản xuất nhiệt phân Biochar dạng thùng quay liên tục từ nguyên liệu phụ phẩm tre và gỗ. Trong Nam, ngoài Bắc cũng có một số cá nhân, tổ chức đã tự sản xuất nhiệt phân biochar theo nhiều kiểu công nghiệp qui mô nhỏ, nông hộ, gián đoạn, đơn giản.

Điểm lưu ý, biochar nhiệt phân phát thải nhiều khói cần được kiểm soát tốt.

3.2. Khí hóa piochar (gasification)

Cũng là quá trình nhiệt phân nhưng sử dụng oxy nhiều hơn để tách pha khí. Công nghệ tạo ra 2 sản phẩm chính (dạng rắn - biochar và dạng khí tổng hợp - syngas). Lượng biochar thu được tuy không nhiều bằng biochar nhiệt phân nhưng tạo ra phần lớn lượng khí cháy có thể điện khí hóa, nhiệt khí hóa làm nhiên liệu sinh học thay thế nhiên liệu hóa thạch, hoặc tuần hoàn sấy khô nguyên liệu đầu vào cho chu trình khí hóa.

Khí hóa biochar được quan tâm để sản xuất điện khí. Tuy nhiên, chu trình thu hồi khí, làm sạch và đốt khí sinh điện khá phức tạp, đòi hỏi môđun sản xuất lớn mới đáp ứng hiệu quả đầu tư. Nước ta chưa có đơn vị nào sản xuất.

Về môi trường, biochar khí hóa dễ chấp nhận hơn biochar nhiệt phân vì ít phát sinh khói thải. Có một giải pháp công nghệ trung hòa được nghiên cứu hoàn thiện tại công ty BIFFA trên cơ sở kết hợp 2 kiểu công nghệ nêu trên, gọi là nhiệt phân khí hóa (còn gọi là nhiệt phân nâng cao).

3.3. Biochar nhiệt phân khí hóa

Bảng 1. Sự khác nhau giữa biochar nhiệt phân, biochar khí hóa, biochar nhiệt phân khí hóa

Công nghệ	Biochar nhiệt phân	Biochar khí hóa	Biochar nhiệt phân khí hóa
Quy trình	Nhiệt phân (pyrolysis) – phân hủy sinh khối trong điều kiện rất ít oxy.	Khí hóa (gasification) – Phân hủy sinh khối trong điều kiện nhiều oxy hơn	(pyrolysis-gasification) trong điều kiện sử dụng oxy hợp lý.
Nhiệt độ vận hành	300-600 °C	800 - (> 1000) °C	500 - 800 °C
Sản phẩm chính	Biochar, dầu sinh học (bio-oil), khí sinh học	Khí tổng hợp (sysgas), biochar	Khí tổng hợp (sysgas), biochar
Tỷ lệ biochar thu được	Cao: Đạt 35-45%	Thấp: 20-30%	Trung bình: từ 25-35%
Cấu trúc biochar	Xốp, diện tích bề mặt lớn, nhiều lỗ xốp	Cứng, ít xốp, diện tích bề mặt nhỏ hơn	Xốp, diện tích bề mặt trung bình, nhiều lỗ xốp
Hàm lượng carbon cố định	Trung bình đến cao	Cao (carbon ổn định hơn)	Trung bình đến cao
Tính hoạt hóa	Cao - dễ hấp thụ nước, dinh dưỡng, kim loại nặng	Thấp - hấp thụ kém hơn	Tương đối cao - dễ hấp thụ nước, dinh dưỡng, kim loại nặng
Khả năng giữ nước và dưỡng chất	Cao	Thấp hơn	Trung bình cao
Tính ổn định trong đất	Ổn định trung bình - vẫn có thể bị phân hủy sinh học theo thời gian	Ổn định - khó phân hủy trong đất	Ổn định trung bình - cao có thể bị phân hủy sinh học theo thời gian dài.
Ứng dụng phù hợp	Cải tạo đất, tăng giữ ẩm, phối trộn phân hữu cơ	Ổn định carbon, xử lý môi trường, trộn nền đất bền vững	Cải tạo đất, tăng giữ ẩm, ổn định carbon, xử lý môi trường,
Hiệu suất năng lượng	Có thể thu được thêm dầu sinh học và ít khí đốt	Tập trung vào sản xuất khí đốt (sysgas)	Thu hợp lý lượng khí đốt và than sinh học biochar.

Giải pháp của công nghệ sử dụng oxy hợp lý để kiểm soát quá trình than hóa, tách và đốt khí tại lò thu nhiệt, thu hồi than sinh học. Môi trường sản xuất khá tốt, ít khói thải do nhiệt hóa gần như hoàn toàn các khí cháy được trong quá trình nhiệt phân. Lượng nhiệt này tạm xem là nhiên liệu sinh học thay thế nhiên liệu hóa thạch. Tỉ lệ thu hồi Biochar và nhiệt sinh học ở ngưỡng hiệu quả về lượng và chất.

Chu trình sản xuất gián đoạn hay liên tục, quy trình đơn giản dễ sử dụng, quy mô công nghiệp hay nông hộ đều sản xuất được. Ở quy mô công nghiệp các nhà máy, cơ sở sản xuất sử dụng nhiệt năng có thể áp dụng để lấy nhiên liệu thay thế nhiên liệu hóa thạch, đồng thời thu thêm sản phẩm biochar; Các trang trại chăn nuôi (nơi phát thải NH_3 - Amoniac, H_2S - Hydrosunfua, CH_4 - Methane nhiều nhất, dùng biochar để hấp thụ chúng lại, góp phần làm giảm phát thải nhà kính, xử lý môi trường chăn nuôi, kết hợp sử dụng nhiệt đun nấu thực phẩm chăn nuôi, sởi ấm vật nuôi,…; Ở quy mô nông hộ, nhà nông, nhà vườn cũng tự sản xuất được, dùng nhiệt đun nấu quy mô gia đình, dùng biochar tái tạo vườn cây.

Công nghệ nhiệt phân khí hóa phù hợp đối với điều kiện trong nước về nguyên liệu, môi trường phát thải, chi phí đầu tư, vận hành đơn giản, chấp nhận về chất và lượng sản phẩm, có khả năng nhân rộng, đạt hiệu quả kinh tế xanh.

4. CHẤT LƯỢNG BIOCHAR

Với mục đích sản xuất biochar chất lượng theo tiêu chuẩn EBC (European Biochar Certificate: Chứng nhận Than Sinh học châu Âu) và IBI (International Biochar Initiative: Sáng kiến Than Sinh học quốc tế), Công ty BIFFA đã biochar nhiệt phân khí hóa và kiểm định kết quả tại Controlunion.

Bảng 3. Kết quả phân tích biochar

Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Tiêu chuẩn	Cà phê	Vụn gỗ	Vỏ hạt điều	Vỏ đậu phộng	Giá trị/giới hạn (EBC/IBI)
Độ tro	%wt	ISO 18122:2022	18,81	12,20	15,88	20,43	< 50%
Carbon hữu cơ tổng hợp	%wt	Laboratory method	75,50	82,54	76,34	74,25	> 50%
C cố định	%wt	ISO 17225-1: 2021	67,5	76,8		72,4	> 50%
Tỷ lệ H/C	-	Calculation	0,0016	0,0173		0,0102	< 0,7 (EBC), < 0,4 (IBI Premium)
Tỷ lệ O/C ratio	-	Calculation	0,0467	0,0351		0,0401	< 0,4 (EBC), < 0,2 (IBI Premium)
pH		Laboratory method	10,43	9,91		10,06	6-10
Cation Exchange Capacity	-	Ref. TCVN 8568:2010	-				> 60 cml/kg (sau 3 tháng ủ)
PAHs (tổng hợp 16 chất)							< 12 mg/kg (EBC)

5. SẢN PHẨM VÀ ỨNG DỤNG CỦA CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT BIOCHAR

Nhiệt phân tạo ra 3 dạng sản phẩm, khí hóa hay nhiệt phân khí hóa tạo ra 2 dạng sản phẩm với nhiều ứng dụng hữu ích đa ngành.

5.1. Sản phẩm khí (Syngas-khí tổng hợp):

Bao gồm CO (carbon monoxide), CO_2 (carbon dioxide), H_2 (hydrogen), CH_4 (methane),… có thể dùng làm nguyên liệu cho điện khí hóa, nhiệt khí hóa làm năng lượng sinh học thay thế năng lượng hóa thạch.

Điện khí hóa đòi hỏi công nghệ phức tạp, đầu tư lớn. Nhiệt khí hóa đơn giản hơn, tức là đốt cháy các khí diễn ra trong quá trình sản xuất biochar, khả năng ứng dụng rộng mở, phù hợp nhu cầu sử dụng nhiệt của các cơ sở sản xuất công nghiệp vừa và nhỏ có sử dụng nhiệt (sấy, nấu, làm nóng,…).

Tại công ty BIFFA nhiệt khí hóa biochar đã được sử dụng để sấy khô cho hệ thống sản xuất phân bón NPK một cách hiệu quả. Mô hình có thể nhân rộng đến các tổ chức sản xuất khác có sử dụng lò đốt lấy nhiệt.

5.2. Sản phẩm lỏng (bio-oil/tar/nhựa sinh học):

Thành phần nhiều là nước, axit hữu cơ axetic, anhydride, phenol và dẫn xuất phenolic, rượu, aldehyde (sau khi chưng cất thu được giấm gỗ sinh học – wood vinegar hoặc pyroligneous acid), còn lại là dầu hắc ín (tar). Giấm gỗ sinh học là dung dịch tinh khiết được chiết xuất từ tổ hợp ngưng tụ khói thải có chọn lọc của quá trình nhiệt phân than sinh học. Ngoài phần lớn là nước (~90%) thành phần chính có giá trị của giấm gỗ sinh học là axit hữu cơ axetic (5%) và vô số các axit hữu cơ khác, giấm gỗ sinh học có tác dụng khử mùi hữu cơ (NH_3, H_2S,…) trong môi trường chăn nuôi, sinh hoạt, rác thải hữu cơ,… và có tác dụng bảo vệ thực vật sinh học cho cây trồng (xua đuổi côn trùng, tiêu diệt nấm hại,…). Tại Việt Nam sản phẩm giấm gỗ BIFFAEN, đề tài Nghiên cấp quốc gia, MS:… do công ty BIFFA sản xuất đã được bộ tài nguyên và môi trường cấp phép lưu hành.

5.3. Sản phẩm biochar

Chính là than sinh học, thành phần chủ yếu là carbon cố định (C), một phần hydro (H), oxy (O) và khoáng tro (Ca, K, Mg, Si, Fe, P,…). Biochar chứa nhiều cấu trúc aromatic carbon bền vững, khó phân hủy. Biochar có nhiều đặc tính lý hóa quan trọng, góp phần vào hiệu quả của nó trong nhiều lĩnh vực ứng dụng đa ngành hữu ích: Nông nghiệp, nhiên liệu sạch, vật liệu lọc nước, khử mùi, nguyên liệu cho than hoạt tính, y tế,…

- Ứng dụng của biochar trong nông nghiệp:

Biochar không phải là phân bón, tuy nhiên biochar phối hợp cùng phân bón như bạn đồng hành đến với cây trồng, không những giúp cho cây trồng tăng năng suất và chất lượng, còn cải thiện đất đai, phát triển hệ sinh thái đất, phù hợp với mục tiêu của chương trình tín chỉ carbon đang khởi động toàn cầu mang lại giá trị kép đáng trân trọng. Đó là động tác cô lập carbon lại cho đất, hấp thu, kiềm hãm phát thải khí nhà kính, gián tiếp hỗ trợ cho sự sống mạnh mẽ của thảm thực vật xanh,…

Nhờ vào cấu trúc xốp với hàng ngàn lỗ nhỏ li ti, tạo nên diện tích bề mặt bên trong lớn, mật độ khối thấp, biochar giúp cải thiện cấu trúc đất, thoáng khí, thoát giữ nước, giảm thiểu sự thất thoát do rửa trôi và bay hơi, từ đó tăng hiệu quả sử dụng phân bón.

Biochar có độ pH gần như kiềm, giúp cải thiện độ chua của đất. Đặc tính này đặc biệt hữu ích cho các loại đất chua, giúp cân bằng độ pH, khắc phục đất ô nhiễm, hấp thu và phân giải các độc tố trong đất, kể cả dư lượng bảo vệ thực vật hay một số kim loại nặng dạng di động. Biochar cũng là ngôi nhà sinh thái lý tưởng cho hệ vi sinh vật sống tốt.

Đã có một số công ty sản xuất phân bón sử dụng biochar trong cơ cấu sản phẩm, tại BIFFA họ đã cơ cấu biochar vào phân bón hữu cơ và NPK.

Biochar còn giảm thiểu khí nhà kính thông qua việc cô lập carbon trong đất, giảm phát thải khí nhà kính như N_2O, CH_4 và CO_2 và giúp hệ sinh thái cây trồng phát triển, qua đó gián tiếp hấp thu CO_2, tăng cường oxy cho sự sống.

- Ứng dụng của biochar trong lĩnh vực môi trường: Biochar là nguồn hấp thụ CO_2 trong quá trình quang hợp, khi sinh khối này được chuyển thành biochar thay vì bị đốt hoặc phân hủy (phát thải CO_2/CH_4) thì lượng carbon đó được "khóa" lại trong đất, giảm phát thải khí nhà kính gián tiếp, góp phần ứng phó biến đổi khí hậu. Biochar hấp thụ kim loại nặng (Pb, Cd, As, Hg,…), lọc nước, xử lý nước thải, khử mùi hữu cơ phát thải (H_2S, NH_3,…),… Trong môi trường đất, carbon trong biochar ổn định lâu dài, giúp lưu trữ carbon hạn chế tác động vào khí quyển, giảm phát thải N_2O và CH_4 từ đất nông nghiệp. Biochar cải thiện hệ sinh thái và đa dạng sinh học, hạn chế xói mòn và xa mạc hóa,…

- Ứng dụng của biochar chăn nuôi: Dùng làm đệm lót chuồng giúp chuồng trại khô ráo sạch sẽ, giảm stress cho vật nuôi hạn chế bệnh ngoài da viêm móng, giảm mùi phân, xử lý mùi hôi phân thải bằng cách hấp phụ khí độc (NH_3, H_2S), giảm phát thải nhà kính từ phân chuồng (CH_3, N_2O), lọc và giữ lại các chất ô nhiễm trong nước thải chăn nuôi. Trộn vào thức ăn (liều nhỏ) để cải thiện tiêu hóa,…

Biochar với ứng phó biến đổi khí hậu: Biochar giúp cô lập carbon khỏi khí quyển, biochar là dạng carbon ổn định được tạo từ sinh khối (thực vật hấp thu CO_2 qua quang hợp). Quá trình nhiệt phân hay khí hóa chuyển carbon hữu cơ thành dạng rắn, khó phân hủy. Khi được chôn sâu trong đất, biochar có thể giữ carbon hàng trăm đến hàng nghìn năm, làm chậm biến đổi khí hậu. Biochar làm giảm phát thải khí nhà kính N_2O (dinito monoxide) và CH_4 (methane) từ đất nông nghiệp (đây là khí nhà kính mạnh gấp nhiều lần khí CO_2) mà hiện nay thị trường tín chỉ carbon đã định giá nó có giá trị cao nhất trong việc trung hòa carbon ứng phó biến đổi khí hậu.

6. KẾT LUẬN

- Biochar quả thật là sản phẩm ứng dụng xanh - đa ngành. Tuy không mới mẻ gì nhưng giờ đây biochar với vai trò của nó trong bối cảnh sản xuất tuần hoàn, sinh thái xanh, biochar là vô cùng cần thiết. Gần đây một số chương trình toàn cầu liên quan đến chống biến đổi khí hậu đã lưu tâm nhiều đến carbon, đến biochar.

- Nhà nước ta cũng đã có một số chính sách khuyến khích phát triển công nghệ xanh tại nhiều lĩnh vực môi trường, năng lượng tái tạo, sản xuất tuần hoàn,… nhưng còn quá ít ỏi về biochar. Cần thêm nhiều chính sách vĩ mô khuyến khích phát triển sản xuất và ứng dụng biochar, cộng hưởng mạnh mẽ vào thế giới xanh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Báo cáo kết quả Nghiên cứu: Nghiên cứu hoàn thiện công nghệ sản xuất than sinh học và giấm gỗ sinh học. Mã số dự án ĐM.28.DN/17.
2. Sổ tay Hóa học sơ cấp. Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp, Hà Nội.
3. Biochar: Properties and Potential - Penn State Extension, accessed on January 1, 2025, https://extension.psu.edu/biochar-properties-and-potential
4. The Properties of Fresh and Aged Biochar, accessed on January 1, 2025, https://biochar.international /guides/properties-fresh-aged-biochar/
5. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits | PLOS ONE, accessed on January 1, 2025, https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0176884
6. A review on biochar's effect on soil properties and crop growth - Frontiers, accessed on January 1, 2025, https://www.frontiersin.org/journals/energy-research/articles/10.3389/fenrg.2023.1092637/full
7. (PDF) Impact of Biochar on Soil Properties - ResearchGate, accessed on January 1, 2025, https://www.researchgate.net/publication/372518317_Impact_of_Biochar_on_Soil_Properties
8. Biochar as a tool for the improvement of soil and environment - Frontiers, accessed on January 1, 2025, https://www.frontiersin.org/journals/environmental-science/articles/10.3389/fenvs.2023. 1324533/full.
9. Researchers study supply chain feasibility of biochar for agricultural use | The Statewides, accessed on January 1, 2025, https://ourimpact.oregonstate.edu/story/researchers-study-supply-chain-feasibility-biochar-agricultural-use
10. SL383/SS585: An Introduction to Biochars and Their Uses in Agriculture, accessed on January 1, 2025, https://edis.ifas.ufl.edu/publication/SS585
11. Exploring the Benefits of Biochar - Tellus - USDA, accessed on January 1, 2025, https://tellus.ars.usda.gov/stories/articles/exploring-benefits-biochar
12. Biochar-Facilitated Soil Remediation: Mechanisms and Efficacy Variations - Frontiers, accessed on January 1, 2025, https://www.frontiersin.org/journals/environmental-science/articles/10.3389/fenvs. 2020.521512/full

13. Biochar Is Not Durable for Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils Affected by Acid-Mine Drainage, accessed on January 1, 2025, https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC9416525/
14. Full article: Immobilization of heavy metals (Cd, Zn, and Pb) in different contaminated soils with swine manure biochar - Taylor & Francis Online, accessed on January 1, 2025, https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/26395940.2021.1916407
15. What is Biochar's pH and its effects on contaminated soil? - Carbon Gold, accessed on January 1, 2025, https://www.carbongold.com/contaminated-soil-and-how-biochar-be-used-to-remediate-them/

Xu hướng sản xuất phân bón thế hệ mới và kỹ thuật nhằm tăng hiệu quả sử dụng

Trần Minh Tiến[1], Nguyễn Đức Dũng[2]

Viện Thổ nhưỡng Nông hóa

1. BỐI CẢNH PHÂN BÓN TRONG SẢN XUẤT NÔNG NGHIỆP HIỆN NAY

Phân bón hóa học vẫn là đầu vào then chốt để tăng năng suất, chất lượng cây trồng và đảm bảo an ninh lương thực toàn cầu. Theo TFI (2012), phân bón đóng góp 40–60% sản lượng nông sản; Erisman et al. (2012) ước tính đến năm 2015 có 3,5 tỷ người được nuôi dưỡng trực tiếp nhờ phân đạm và nhu cầu lương thực sẽ tiếp tục tăng 60–110% vào năm 2050 (Tilman et al., 2011; FAO, 2016). Nếu giữ năng suất ở mức năm 1961, thế giới cần thêm ~1,3 tỷ ha đất mới đạt sản lượng hiện nay, cho thấy tăng năng suất – với phân bón là "đòn bẩy" chính – quan trọng hơn mở rộng diện tích (Erisman et al., 2008; IFA, 2022; Singh & Ryan, 2015). Bên cạnh an ninh lương thực, phân bón vi lượng còn nâng hàm lượng protein và khoáng thiết yếu, góp phần trực tiếp cho an ninh dinh dưỡng (IFA, 2020).

Nhu cầu toàn cầu về $N+P_2O_5+K_2O$ năm 2024 ước đạt 203,7 triệu tấn, tập trung 80% tại Mỹ Latinh, Nam Á, Tây & Trung Âu, Đông Âu & Trung Á (IFA, 2024). Tuy nhiên hiệu quả sử dụng thấp: NUE toàn cầu chỉ ~59% (2017), cao ở Bắc Mỹ & Tây Âu (>70%) nhưng thấp ở Đông & Nam Á (~40–47%) (IFA, 2020). Mục tiêu đến 2040 là nâng NUE lên ~70% để giảm 190–370 triệu tấn CO_2e phát thải N_2O mỗi năm (Systemiq & IFA, 2023).

Tại Việt Nam, từ 1961–2022 diện tích ngũ cốc chỉ tăng 1,6 lần (5,0→8,0 triệu ha), nhưng sản lượng tăng 5,1 lần (từ 9,29 lên 47,09 triệu tấn) và năng suất tăng 3,2 lần (từ 1,86 lên 5,9 tấn/ha). Tổng lượng $N+P_2O_5+K_2O$ tăng 31,7 lần (0,09 lên 2,83 triệu tấn), khẳng định phân bón vô cơ là trụ cột đảm bảo an ninh lương thực. Việt Nam hiện bón trung bình ~242 kg/ha gấp hơn 2 lần mức trung bình thế giới nhưng bón K thấp, làm suy giảm hàm lượng kali trong đất và giảm chất lượng nông sản. Hiệu suất sử dụng rất thấp: đạm 40–45%, lân 25–30%, kali 55–60% (Nguyễn Văn Bộ, 2022).

Từ những phân tích về vai trò cùng các ưu, nhược điểm của phân bón vô cơ trong hiện tại và tương lai, bài báo hướng tới chia sẻ và tiếp nhận các thông tin, kinh nghiệm, thực tiễn và xu hướng mới cũng như các đột phá trong nghiên cứu, sản xuất và sử dụng phân bón đặc biệt là phân bón vô cơ của các quốc gia và khu vực phát triển trên thế giới. Mục tiêu là cung cấp cơ sở khoa học và thực tiễn nhằm nâng cao hiệu quả sử dụng phân bón, góp phần ổn định năng suất và chất lượng nông sản, đồng thời bảo vệ môi trường và thúc đẩy phát triển bền vững nông nghiệp Việt Nam.

2. HỆ QUẢ CỦA HIỆU SUẤT SỬ DỤNG PHÂN VÔ CƠ THẤP

2.1. Giảm năng suất cây trồng

Hiệu quả sử dụng thấp do không đúng "nguồn–liều–thời–vị trí" khiến cây thiếu/thừa dinh dưỡng, rễ lá kém phát triển, quang hợp và tích lũy chất khô suy giảm. Áp dụng SSNM đã chứng minh tăng năng suất lúa gạo 16–21% ở lúa gạo Ấn Độ, nâng NUE từ 31 lên 48 kg hạt/kg N; ở ngô nhiệt đới tăng 12–15% năng suất và giảm thất thoát N 25–30%; đối với lúa mì quản lý N bằng LCC giảm 20–30 kg N/ha, nhưng vẫn tăng năng suất 12–18% năng suất; đối với khoai tây tối ưu N–K tăng năng suất 10–15%; đối với cà phê cân đối N–K tăng năng suất ~15% năng suất và giảm rụng quả sớm (Bana et al., 2020; Samreen et al., 2023; Singh & Ryan, 2015).

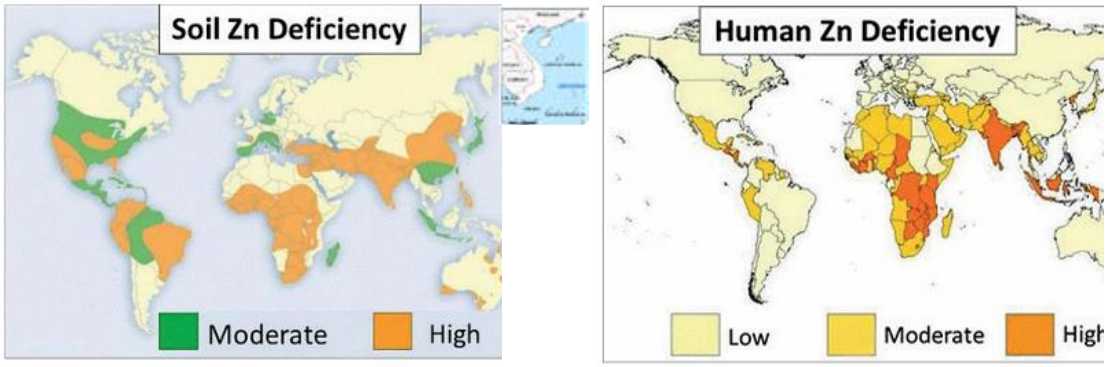
2.2. Tăng sâu bệnh hại

Thừa N làm suy yếu miễn dịch (tăng đường/axit amin dễ tiêu, giảm phenolic–lignin; ức chế tín hiệu SA, JA, ET), thiếu Si–K–Ca làm thành tế bào yếu; hệ vi sinh vùng rễ mất cân bằng. Đối với lúa bón > 200 kg

N/ha tăng bệnh đạo ôn 20–40%; gỉ sắt thân lúa mì gây giảm năng suất 20–70% khi dinh dưỡng mất cân đối. Bổ sung Si có thể giảm 30–60% mức độ bệnh; N dư làm tăng rệp/sâu tơ 15–25% và thất thu 10–20%; ngô thiếu K tăng khô vằn ~25%, mất 12–18% năng suất (Dordas, 2008; Dodds & Rathjen, 2010; Bala et al., 2018; Tripathi et al., 2022; Ali et al., 2023; Pozza et al., 2015).

2.3. Giảm chất lượng nông sản, an ninh dinh dưỡng

Giảm chất lượng nông sản đã ảnh hưởng dinh dưỡng người dân. Mất cân đối đa–trung–vi lượng làm giảm protein và vi chất; thừa N tích lũy NO_3^- trong mô. Bón Zn cho lúa mì Nam Á tăng 20–30% Zn hạt; phun Se cho lúa ở Việt Nam & Ấn Độ tăng 15–25% Se trong gạo. Ngược lại, đối với khoai tây bón nhiều N đã làm tăng hàm lượng nitrat vượt 200 mg NO_3^-/kg củ (vượt chuẩn EU); đối với rau ăn lá bón > 200 kg N/ha dễ làm tăng hàm lượng nitrat vượt 10–25% giới hạn của EU; đối với ngô thiếu Zn đã giảm 5–8% protein trong hạt (IFA, 2016; IFA, 2020; Singh & Ryan, 2015).



Hình 1. Mối tương quan chặt chẽ giữa thiếu vi lượng trong đất và cây trồng với tình trạng thiếu vi lượng ở người *(Nguồn: Cakmak et al., 2017z; Plant and Soil, 411:1–4)*

2.4. Giảm lợi nhuận nông hộ

Thất thoát N–P–K làm tăng chi phí trên mỗi đơn vị sản phẩm và đẩy B:C xuống. SSNM ở Ấn Độ nâng B:C từ 1,8-2,3, giảm chi phí phân bón 10–15%; ở Nam Á, LCC giúp tiết kiệm 20–30 kg N/ha vẫn giữ năng suất; cà phê ở Brazil mất cân đối K giảm ~12% lợi nhuận/năm; ở ĐBSCL, không tối ưu N gây thiệt hại 2–3 triệu đồng/ha/vụ (Bana et al., 2020; Samreen et al., 2023; Singh & Ryan, 2015).

2.5. Đe dọa an ninh lương thực

Phân khoáng là nguồn N–P–K chủ lực; hiệu suất thấp làm giảm năng suất/sản lượng. Không có phân khoáng, sản lượng lương thực toàn cầu chỉ đạt ~50% hiện nay; cắt giảm 50% N ở Nam Á làm năng suất lúa giảm 15–20%; canh tác chủ yếu lấy từ đất "soil mining" ở Đông Phi khiến ngô giảm 10–15%/năm; thiếu P kéo dài làm năng suất lúa mì ở châu Âu giảm 12–18%; vùng cà phê Đông Nam Á thiếu K 2–3 năm giảm năng suất ~10% năng suất (IFA, 2020; Bana et al., 2020; Singh & Ryan, 2015).

2.6. Suy thoái đất, sức khỏe đất

Bón mất cân đối lâu dài gây cân bằng N âm, axit hóa do N amoni, giảm SOC và đa dạng vi sinh. Tại Tây Phi bón P thấp hơn lượng lân được lấy đi đã làm P hữu hiệu giảm 10–20%/năm; ở Brazil thiếu K kéo dài làm K trao đổi giảm từ 0,25 xuống 0,1 cmol/kg trong 5 năm (Singh & Ryan, 2015; IFA, 2016).

2.7. Ô nhiễm nước và phú dưỡng

N dư bị rửa trôi NO_3^- xuống nước ngầm; P dư bị rửa trôi ra thủy vực, kích hoạt nở hoa tảo và thiếu oxy. Lưu vực Mississippi tạo vùng "chết" ~16.000 km² ở vịnh Mexico mỗi năm; Đồng bằng Sông Hằng ghi nhận NO_3^- nước ngầm vượt 50 mg/L ngưỡng WHO; các hồ thủy lợi Đông Nam Á tăng P hòa tan 0,2–0,3 mg/L (vượt ngưỡng phú dưỡng); 30–50% diện tích canh tác châu Âu có NO_3^- trong nước ngầm vượt chuẩn EU 50 mg/L (IFA, 2020; Singh & Ryan, 2015).

2.8. Ô nhiễm không khí và tăng khí nhà kính (KNK)

Thất thoát N qua NH_3 và N_2O làm xấu chất lượng không khí và tăng ấm lên toàn cầu. Trong phạm vi toàn cầu, N_2O từ nông nghiệp liên quan đến thất thoát N tương đương ~717 Mt CO_2e/năm (Systemiq & IFA, 2023; Dimkpa et al., 2020).

3. XU HƯỚNG SẢN XUẤT PHÂN BÓN THẾ HỆ MỚI NÂNG CAO HIỆU SUẤT

3.1. Phân bón chậm tan/nhả chậm – phân bón nhả chậm có kiểm soát

Phân bón chậm tan (SRF) và nhả chậm có kiểm soát (CRF) là hai nhóm phân bón đặc chủng giúp nâng cao hiệu suất dinh dưỡng. SRF (urea-formaldehyde, methylene urea, isobutylidene diurea,…) giải phóng dinh dưỡng nhờ thủy phân hoặc vi sinh phân giải liên kết N–C, tốc độ phụ thuộc nhiệt độ, ẩm độ, pH. CRF sử dụng hạt tan nhanh bọc polyme, lưu huỳnh, sáp, biochar,… tạo cơ chế nước thấm – hòa tan – khuếch tán qua màng, ít phụ thuộc vi sinh.

3.2. Phân bón ổn định: ức chế ureaza (Urease inhibitors – UI) và ức chế nitrat hóa (Nitrification inhibitors – NI)

Phân bón ổn định (Stabilized Fertilizers – SNF) là nhóm phân bón được bổ sung chất ức chế sinh học/hóa học nhằm kéo dài thời gian N tồn tại ở dạng NH_4^+ ít di động, giảm thất thoát NH_3, rửa trôi NO_3^- và phát thải N_2O. Hai nhóm chính: ức chế ureaza (UI) như NBPT, NPPT làm chậm thủy phân urê từ vài giờ tới 7–14 ngày; ức chế nitrat hóa (NI) như DCD, DMPP, nitrapyrin ức chế vi khuẩn Nitrosomonas/Nitrobacter, trì hoãn chuyển $NH_4^+ \rightarrow NO_3^-$ trong 2–8 tuần.

3.3. Phân bón nano

Phân bón nano (nano-fertilizer) là dạng phân bón trong đó dinh dưỡng được bọc hoặc mang trên bề mặt hạt nano (1–100 nm), nhờ diện tích bề mặt lớn và hoạt tính cao, cho phép điều tiết tốc độ và vị trí nhả dinh dưỡng theo tín hiệu sinh lý–môi trường của cây. Các dạng phổ biến gồm nano-N, nano-P, nano-K và nano vi lượng (Zn, Fe, Cu, B, Mo,…), với vật liệu nền như ZnO, Fe_2O_3, chitosan, silica, polyme sinh học hoặc nano-clay (Dimkpa et al., 2020; Hasan, 2024).

3.3. Phân bón hữu cơ – vô cơ (organo–mineral fertilizers, OMF)

Phân bón hữu cơ – vô cơ (OMF) là sản phẩm kết hợp dinh dưỡng khoáng (N, P, K,…) với chất hữu cơ ổn định (compost, than sinh học, phụ phẩm nông nghiệp, chất mang sinh học) trong cùng hạt hoặc dạng phối trộn. Nhờ "đường dẫn hữu cơ kiểm soát nhả", OMF vừa cung cấp khoáng trực tiếp cho cây vừa bổ sung cácbon hữu cơ, nuôi vi sinh vật, cải thiện cấu trúc và độ phì bền vững (Bindraban et al., 2015; Dimkpa et al., 2020).

3.4. Vật liệu và phụ gia tăng hiệu quả

Vật liệu và phụ gia tăng hiệu quả là các chất không trực tiếp cung cấp N, P, K nhưng được bổ sung vào phân bón hoặc đất để cải thiện hiệu suất dinh dưỡng và sức khỏe đất. Nhóm này gồm khoáng tăng đề kháng (silic, canxi, kali), phụ gia sinh học/hóa học như axit humic/fulvic, than sinh học (biochar), zeolit, sét biến tính và các hợp chất kích thích miễn dịch, vi sinh vật có lợi (Bindraban et al., 2015; Pozza et al., 2015; Dordas, 2008).

4. KỸ THUẬT SỬ DỤNG PHÂN BÓN VÀ CÔNG NGHỆ TIÊN TIẾN

4.1. Kỹ thuật Quản lý dinh dưỡng 4R (4 đúng)

4R (Right Source–Right Rate–Right Time–Right Place) là khung quản lý dinh dưỡng đồng bộ loại, lượng, thời điểm và vị trí bón với nhu cầu cây và điều kiện đất–khí hậu, nâng hiệu suất và giảm ô nhiễm (IFA, 2016). IPNM (Integrated Plant Nutrient Management) kết hợp nguồn vô cơ–hữu cơ–phụ gia sinh học cùng biện pháp canh tác để duy trì độ phì và năng suất bền vững (IFA, 2016; Bindraban et al., 2015). SSNM (Site-Specific Nutrient Management) dựa trên phân tích đất, lá và dữ liệu mùa vụ để xác định và điều chỉnh lượng và thời điểm bón cho từng thửa ruộng, phù hợp dị hợp tính đất (Bana et al., 2020).

4.2. Kỹ thuật bố trí – phương pháp bón: "đặt dải/đặt sâu", bón theo hàng, chia nhỏ liều

Kỹ thuật bố trí – phương pháp bón là nhóm biện pháp điều chỉnh vị trí và thời gian bón để đồng bộ động thái dinh dưỡng với nhu cầu sinh trưởng của cây (IFA, 2016; Bindraban et al., 2015). Ba hình thức chính gồm: đặt dải/đặt sâu (banding/deep placement) – đưa phân vào dải hoặc sâu 7–10 cm gần vùng rễ hoạt động, giảm bay hơi NH_3 và cố định P, giữ N dạng NH_4^+ ít rửa trôi; bón theo hàng (row application) – đặt phân dọc hoặc cạnh hàng gieo, giúp rễ non tiếp cận dinh dưỡng, đặc biệt P và K ít di động; chia nhỏ liều (split application) – bón nhiều lần theo các đỉnh nhu cầu, giảm 20–30 % rửa trôi NO_3^- và phát thải N_2O (Samreen et al., 2023).

4.3. Kỹ thuật tưới–bón (Fertigation) & vi tưới (Micro-irrigation)

Fertigation (tưới–bón) là kỹ thuật hòa tan phân bón trong nước và đưa trực tiếp vào hệ thống vi tưới (nhỏ giọt, phun mưa cục bộ, nhỏ giọt ngầm) để cung cấp đồng thời nước và dinh dưỡng ngay tại vùng rễ (IFA, 2021).

4.4. Kỹ thuật cảm biến – Viễn thám – Bản đồ biến động & Bón biến đổi (Variable Rate Application – VRA)

Kỹ thuật cảm biến – viễn thám – bản đồ biến động & bón biến đổi (Variable Rate Application – VRA) là giải pháp quản lý dinh dưỡng chính xác, điều chỉnh lượng, thời điểm và loại phân bón theo sự khác biệt không gian–thời gian của đất và cây trong cùng cánh đồng (Samreen et al., 2023; Paleari et al., 2019).

Hiệu quả: VRA giúp giảm 15–25% N bón, tăng NUE 10–20%, nâng PUE/KUE 10–15%, đồng thời giảm 20–30% rửa trôi NO_3^- và 15–25% phát thải N_2O (Bindraban et al., 2015; Dimkpa et al., 2020).

4.5. Kỹ thuật trí tuệ nhân tạo (AI), Học máy (ML) & Hệ hỗ trợ quyết định (Decision Support Systems – DSS), tối ưu động

Trí tuệ nhân tạo (AI) và Học máy (ML) là các kỹ thuật tính toán cho phép máy học từ dữ liệu lớn về đất, cây trồng, thời tiết, lịch sử canh tác,… để dự báo nhu cầu dinh dưỡng và tối ưu hóa lượng cũng như thời điểm bón cho từng ô ruộng hoặc từng cây (Samreen et al., 2023; Paleari et al., 2019).

4.6. Kỹ thuật tích hợp dinh dưỡng – miễn dịch – bảo vệ thực vật

Kỹ thuật tích hợp dinh dưỡng – miễn dịch – bảo vệ thực vật là phương pháp quản lý dinh dưỡng nhằm đồng thời nâng cao hiệu suất phân bón và tăng khả năng tự vệ của cây, qua đó giảm áp lực sâu bệnh và nhu cầu thuốc bảo vệ thực vật (Dordas, 2008; Pozza et al., 2015; Walters & Bingham, 2007).

Nguyên lý: Dinh dưỡng cân đối kích hoạt miễn dịch cảm ứng (ISR), tăng enzim bảo vệ (peroxidaza, chitinaza, β-1,3-glucanasa) và tổng hợp phytoalexin, lignin – hình thành "hàng rào" hóa học và cơ học. Quản lý cân bằng N/K hoặc N/S còn giảm amino xit tự do – nguồn thức ăn của rầy, rệp; đồng thời tăng vi sinh vật có lợi (PGPR, nấm rễ cộng sinh) ức chế mầm bệnh (Datnoff et al., 2007).

5. MỘT SỐ KHUYẾN CÁO

5.1. Phát triển phân bón thế hệ mới

Khuyến khích, đẩy mạnh đầu tư sản xuất phân bón chậm/kiểm soát nhả (SRF/CRF), ổn định (ức chế ureaza/nitrification), nano và hữu cơ–khoáng đa yếu tố. Các dòng này giúp giảm thất thoát dinh dưỡng, tăng hiệu suất N, P, K, hạn chế chua hóa và suy thoái đất, đồng thời giảm phát thải khí nhà kính – phù hợp cho lúa, cây công nghiệp, cây ăn quả.

5.2. Kỹ thuật bón phân chính xác

Áp dụng quản lý dinh dưỡng theo vùng (SSNM), bón đúng "4R" (đúng loại, liều, thời điểm, vị trí), kết hợp tưới–bón (fertigation) và bổ sung Si, Ca, Mg. Các biện pháp này đã chứng minh nâng năng suất 12–21%, tiết kiệm 20–30% lượng phân, tăng hiệu suất sử dụng và giảm thiệt hại kinh tế cho nông dân.

5.3. Công nghệ số, AI và nông nghiệp chính xác

Sử dụng cảm biến đất–cây, UAV, dữ liệu vệ tinh và trí tuệ nhân tạo (AI/ML) trong hệ hỗ trợ quyết định (DSS) để dự báo nhu cầu dinh dưỡng theo thời gian thực, tự động khuyến cáo bón phân. Công nghệ này giúp giảm 20–30% lượng phân, nâng hiệu quả và thích ứng nhanh với biến động thời tiết, dịch hại.

5.4. Phát triển và sử dụng phân bón hữu cơ

Tận dụng phụ phẩm nông nghiệp, chăn nuôi, thủy sản để tăng nhanh sản xuất phân hữu cơ, nâng tỷ lệ sử dụng lên ≥15% theo Đề án 2021–2030. Phân hữu cơ cải thiện mùn, tăng vi sinh vật có lợi, giảm rửa trôi và bốc hơi, giúp phục hồi sức khỏe đất và nâng hiệu suất phân vô cơ.

5.5. Hoàn thiện thể chế và liên kết chuỗi

Thực thi đồng bộ các Đề án quốc gia về sức khỏe đất và phân bón hữu cơ, hoàn thiện quy chuẩn cho phân bón thế hệ mới (nano, vi sinh), tăng cường kiểm soát chất lượng và hỗ trợ tín dụng xanh. Khuyến khích doanh nghiệp, nông dân liên kết nghiên cứu, sản xuất và thương mại hóa, tạo chuỗi giá trị phân bón–cây trồng bền vững.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ali, S., Tripathi, P., Pozza, E. A., Rodrigues, F. A., Dordas, C., & Walters, D. R. (2023). Plant mineral nutrition and disease resistance: A significant review. Agronomy for Sustainable Development, 43, 14-29.
2. An, T., Wang, H., Zhao, J., Li, B., & Liu, M. (2021). Biopolymer-based coating materials for controlled-release fertilizers. Journal of Controlled Release, 335, 541-559.
3. Bala, G., Singh, R., Gupta, V. K., & Meena, V. S. (2018). Role of nutrient balance in plant defense and disease resistance. Plant Pathology Journal, 34, 1-13.
4. Bana, R. S., Pooniya, V., Choudhary, A. K., Rana, D. S., Tyagi, V. K., & Tiwari, S. (2020). Site-specific nutrient management for enhancing crop productivity and nutrient use efficiency. International Research Journal of Pure and Applied Chemistry, 21(15), 17-25.
5. Bindraban, P. S., Dimkpa, C., Nagarajan, L., Roy, A., & Rabbinge, R. (2015). Revisiting fertilisers and fertilisation strategies for improved nutrient uptake by plants. Biology and Fertility of Soils, 51, 897-911.
6. Byrne, F., Egan, D., Lynch, J. P., Forristal, P. D., & Spink, J. (2020). Nitrification inhibitors to improve nitrogen use efficiency and reduce greenhouse gas emissions: A review. Agricultural Sciences, 11, 589–605.
7. Cantarella, H., Otto, R., Soares, J. R., & Silva, A. G. B. (2018). Enhanced-efficiency nitrogen fertilizers: Definition, evaluation and research needs. Agronomy Journal, 110(6), 2451-2466.
8. Chakraborty, D., Saha, S., & Pramanik, P. (2023). Smart fertilizers and next-generation nutrient delivery systems for sustainable agriculture. Journal of Plant Nutrition, 46(5), 890-910.
9. Datnoff, L. E., Rodrigues, F. A., & Seebold, K. W. (2007). Silicon and plant disease resistance. In L. E. Datnoff, W. H. Elmer, & D. M. Huber (Eds.), Mineral nutrition and plant disease. 233-246. St. Paul, MN: APS Press.
10. Dimkpa, C. O., Fugice, J., Singh, U., & Lewis, T. D. (2020). Development of fertilizers for enhanced nitrogen use efficiency – Trends and perspectives. Science of the Total Environment, 731, 139113.
11. Dodds, P. N., & Rathjen, J. P. (2010). Plant immunity: Towards an integrated view of plant–pathogen interactions. Nature Reviews Genetics, 11, 539-548.
12. Dordas, C. (2008). Role of nutrients in controlling plant diseases in sustainable agriculture: A review. Agronomy for Sustainable Development, 28, 33-46.

13. Erisman, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z., & Winiwarter, W. (2008). How a century of ammonia synthesis changed the world. Nature Geoscience, 1, 636-639.
14. Erisman, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z., & Winiwarter, W. (2012). The nitrogen cascade and human needs. Scientific American, 302(2), 68-73.
15. FAO. (2016). The State of Food and Agriculture 2016: Climate change, agriculture and food security. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
16. Fortune Business Insights. (2023). Controlled release fertilizer market size, share & trends, 2023-2030. Pune, India: Fortune Business Insights Pvt. Ltd.
17. Giday, K., Tesfaye, K., & Getaneh, W. (2014). Controlled-release urea fertilizers for teff: Effects on yield and nitrogen use efficiency. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 98, 85-94.
18. Glenn, J. C., Gordon, T. J., & Florescu, E. (2008). State of the future: Food and agriculture projections. Washington, DC: The Millennium Project.
19. Guo, J., Liu, X., Zhang, Y., Shen, J., Han, W., Zhang, W., Christie, P., Goulding, K. W. T., Vitousek, P. M., & Zhang, F. (2021). Controlled-release fertilizer improves crop yield and reduces nitrous oxide emissions. Proceedings of the National Academy of Sciences, 118(14), e2018043118.
20. Hasan, M., Ali, M. E., & Rahman, M. (2024). Nano-fertilizers: Current advances and future prospects. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 23, 100764.

Phân bón NPK Cà Mau công nghệ Polyphosphate – giải pháp tối ưu lân đa hữu hiệu cho cây trồng

Lê Hoàng Kiệt[1], Lâm Văn Thông[1], Huỳnh Lê Thiên Tứ[1], Nguyễn Hồng Giang[1], Văn Tiến Thanh[1], Trần Văn Dũng[2], Nguyễn Minh Đông[2]

[1]Công ty CP Phân bón Dầu khí Cà Mau (PVCFC)
[2]Khoa Khoa học đất, Trường Nông nghiệp, Đại học Cần Thơ

1. MỞ ĐẦU

Phân bón là những chất được bổ sung vào đất hoặc phun lên cây trồng để cung cấp các dưỡng chất thiết yếu như đạm (N), lân (P), kali (K) và các trung, vi lượng. Chất lượng phân bón không chỉ phụ thuộc vào thành phần dưỡng chất (N, P, K, trung/vi lượng) mà còn bị chi phối bởi công nghệ sản xuất. Đối với dòng sản phẩm NPK, các công nghệ sản xuất phân NPK hiện nay được phân thành hai nhóm chính: Công nghệ Phối trộn (Compound/Blending/Coating) và Công nghệ Hóa học (Complex/Compact).

- Công nghệ phối trộn:

+ Trộn cơ học (Blending): Trộn cơ học các hạt nguyên liệu thô (urea, DAP/MAP, MOP) để tạo phân NPK ba màu.

+ Trộn lý hóa (Compound - hơi nước): Nguyên liệu urea, DAP/MAP, MOP được nghiền mịn, trộn đều, sau đó vê viên ở điều kiện hơi nước và nhiệt độ thích hợp.

+ Bọc Polymer (Coating): Công nghệ độc đáo tạo hạt phân tan chậm/tan có kiểm soát (SRF/CRF) bằng cách bọc nhân khoáng chất (N, P, K) bằng các lớp vỏ polymer.

- Công nghệ hóa học:

+ Nitrophoska (Complex/Compact - tháp cao): Sau phản ứng hóa học, hỗn hợp được đun nóng và phun sương rơi tự do trong tháp, tạo ra hạt phân tròn, bóng, đồng đều và có hàm lượng dinh dưỡng cao.

+ Polyphosphate (Compact): Dựa trên nền urea hóa lỏng là một thành tựu công nghệ mới được ứng dụng rộng rãi ở các nước phát triển hiện nay. Sử dụng nền urea hóa lỏng ở nhiệt độ cao (115−135 ℃) để thúc đẩy phản ứng tạo polyphosphate (lân đa) từ các nguyên liệu DAP/MAP/SSP. Công nghệ này tạo ra các dòng phân NPK có hàm lượng lân đa hữu hiệu và dinh dưỡng tổng thể cao hơn các công nghệ khác.

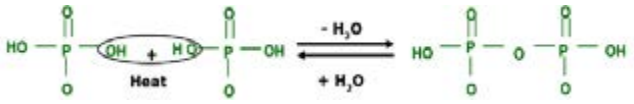
2. QUY TRÌNH SẢN XUẤT PHÂN BÓN NPK CÀ MAU THEO CÔNG NGHỆ POLYPHOSPHATE

2.1. Cơ sở lý thuyết tạo Polyphosphate

Nguyên lý cốt lõi: Việc hình thành polyphosphate từ orthophosphate là một quá trình khử nước ở nhiệt độ cao. Cụ thể là khi các phân tử acid photphoric (chứa orthophosphate) được đun nóng, chúng sẽ mất đi phân tử nước và kết nối với nhau để tạo thành chuỗi Polyphosphate. Phản ứng polymer ion orthophosphate (PO_4) được thực hiện như sau:

$$nPO_4 + \text{Nhiệt độ cao} \rightarrow P_nO_{3n+1} + nH_2O$$

Khi hệ số n càng lớn, công thức rút gọn của polyphosphate được thể hiện là $(PO_3)_n$



Các phương pháp sản xuất phân bón polyphosphate thông thường bao gồm: **Cô đặc acid photphoric** ở nhiệt độ trên 300 ℃; hoặc **nung nóng các muối phosphate** dạng $MeHPO_4$ (với Me là NH_4, K, hoặc các kim loại khác).

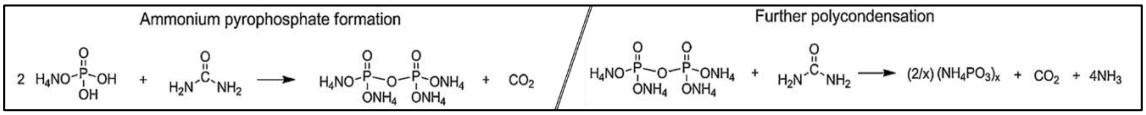
Để sản xuất các loại phân phức hợp **NPK** hoặc **NP** chứa polyphosphate, cần kiểm soát các giai đoạn sản xuất như bay hơi (**evaporation**) (giảm áp suất và/hoặc tăng nhiệt độ) và kết tinh (**crystallization**) (kiểm soát nhiệt độ, phối trộn tối ưu các vật liệu như MAP, DAP, Apatite) nhằm kiểm soát lượng polyphosphate, cùng với tỉ lệ $N/P \geq 0,95$ và $1 \geq Ca/P \geq 0,2$.

**** Phản ứng tạo ra polyphosphate khi nung nóng DAP***

DAP dễ bị phân hủy bởi nhiệt, bắt đầu từ 70 ℃ nó đã giải phóng một NH_4 để tạo MAP. Khi nhiệt lên tới 155 ℃ là tới ngưỡng phân hủy.

$$(NH_4)HPO_4 \rightarrow NH_3 + NH_4H_2PO_4$$

MAP có pH thấp do dư cấu trúc phân tử có hai nhóm OH-, có khả năng giải phóng H_2O ở nhiệt độ trên 100 ℃, cho phép hai phân tử MAP liên kết để tạo thành ammonium polyphosphate như sau:

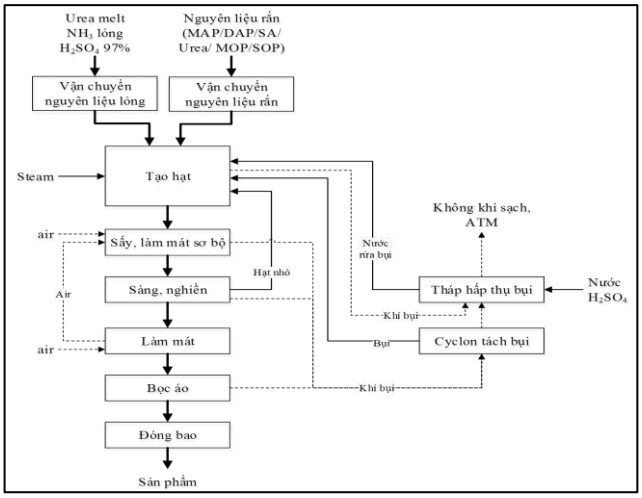


Hình 1. Phản ứng tạo polyphosphate từ MAP-urea (Yang et al., 2019; 2018) [13-14]

2.2. Quy trình sản xuất NPK Cà Mau theo công nghệ Polyphosphate

2.2.1. Nguyên liệu sản xuất

Sơ đồ sản xuất tóm tắt:



Hình 2. Sơ đồ các bước trong quy trình sản xuất phân bón NPK Cà Mau Công nghệ Polyphosphate

Các nguyên liệu dùng trong sản xuất phân bón NPK Cà Mau từ hai nguồn đặc trưng sau:

- Nguyên liệu lỏng: Dịch urea hóa lỏng (urea melt) cung cấp từ Nhà máy Đạm Cà Mau.

- Nguyên liệu rắn: Các nguồn phân bón MAP/DAP/KCl/SA từ các nhà cung cấp.

2.2.2. Phương pháp tạo hạt

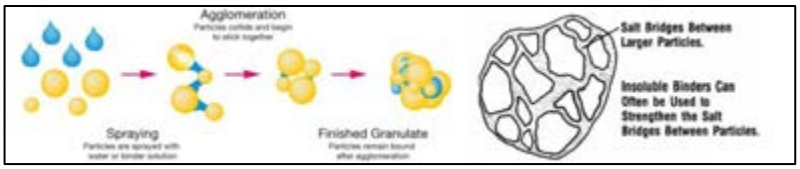
Cơ chế hình thành hạt: Sử dụng dịch urea làm tác nhân tạo hạt chính; Tạo hạt thùng quay hiệu suất và công suất cao; Hệ thống sấy/làm mát 2 cấp, khí tuần hoàn tối ưu; Hệ thống khí/nước thải thu hồi tối ưu;

Hạt tăng kích thước do quá trình va chạm và kết dính thành công của các hạt nguyên liệu nhỏ ban đầu, dưới dạng hạt rời rạc.

Phản ứng mong muốn xảy ra trong thiết bị tạo hạt:

$$2NH_{3\,(l)} + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + Q \rightarrow \text{Cấp nhiệt cho thiết bị tạo hạt}$$

Trong quy trình sản xuất phân NPK Cà Mau sử dụng dịch urea hóa lỏng (urea melt) ở nhiệt độ cao (115-135 °C), polyphosphate được hình thành từ orthophosphate (P đơn) có nguồn gốc từ các nguyên liệu như DAP hoặc MAP. Cơ chế này dựa trên việc dịch urea lỏng ở nhiệt độ cao có tính háo nước mạnh. Dưới tác động nhiệt, các phân tử nước bị tách ra (khử nước) từ các đơn vị orthophosphate, cho phép chúng liên kết với nhau thành các chuỗi polyphosphate có độ dài khác nhau. Quá trình này được gọi là polymer hóa.



Hình 3. Quá trình tạo hạt phân NPK Cà Mau

Nghiên cứu của Yang và cộng sự (2018, 2019) [13, 14] đã chỉ ra rằng, khi MAP phản ứng với dịch urea ở nhiệt độ cao, có thể thu được ammonium polyphosphate (APP) với mức độ polymer hóa tối đa dưới 10, phù hợp để ứng dụng làm phân bón.

Các đặc tính quan trọng của ammonium polyphosphate (APP), bao gồm mức độ trùng hợp, tốc độ trùng hợp, độ hòa tan và hiệu suất thu hồi N, P, bị chi phối đáng kể bởi các thông số sản xuất như tỉ lệ mol nguyên liệu thô (P:N), nhiệt độ, thời gian và áp suất phản ứng (Wang et al., 2021) [12]. Nghiên cứu chỉ ra rằng quy trình sản xuất tối ưu khác nhau tùy thuộc vào nguyên liệu đầu vào. Có thể nói rằng APP được sản xuất theo quy trình MAP-urea thường sở hữu các đặc tính vượt trội hơn so với quy trình PA-urea (Wang et al., 2021) [12]. Vai trò của urea trong cả hai quy trình không chỉ là chất ngưng tụ khử nước, mà còn có chức năng phá vỡ liên kết $P{-}O{-}NH_4^+$ của MAP và giảm năng lượng kích hoạt phản ứng (Schrodter et al., 1976) [8].

3. KẾT QUẢ ĐÁNH GIÁ VỀ HÀM LƯỢNG VÀ HIỆU QUẢ CỦA LÂN POLYPHOSPHATE

3.1. Các kết quả đánh giá hàm lượng lân polyphosphate trong phân bón NPK Cà Mau

3.1.1. Kết quả đánh giá khả năng tạo polyphosphate từ việc gia nhiệt DAP tại phòng lab Nhà máy Đạm Cà Mau

Orthophosphate	**P tan trong nước**	**Tan trong $FeSO_4.H_2O$**	**Tan trong $Al_2(SO_4)_3$**
mono-ammonium phosphate (MAP) $NH_4H_2PO_4$	+	-	-
di-ammonium phosphate (DAP) $(NH_4)_2HPO_4$	+	-	-
Polyphosphate	+	+	+

Quá trình tạo ra MAP khi nung DAP:

$$(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow NH_3 + NH_4H_2PO_4$$

Phản ứng giữa $Fe_2(SO_4)_3$ với MAP:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3NH_4H_2PO_4 \rightarrow 2FePO_4 + 3NH_4HSO_4 + H_3PO_4$$

Phản ứng giữa $FeSO_4.H_2O$ với MAP:

$$2FeSO_4 + 2NH_4H_2PO_4 + H_2O_2 \rightarrow 2FePO_4 + 2H_2SO_4 + 2H_2O + 2NH_3$$

Kết quả thí nghiệm (Bảng 1) cho thấy nung DAP ở nhiệt độ từ 135-200 ℃ dẫn đến lượng lân đơn (orthophosphate) tạo kết tủa với Fe_2SO_4 thấp hơn phù hợp về cơ sở lý thuyết đã nêu ra. Tỉ lệ kết tủa càng giảm khi đun DAP nhiệt độ càng cao; chứng tỏ nhiệt độ càng cao khả năng tạo lân đa càng tăng.

Bảng 1. Kết quả thí nghiệm khả năng tạo Polyphosphate của DAP khi nung nóng

Khối lượng DAP (g)	Thể tích mẫu hút (ml)	Nhiệt độ (℃)	Thời gian gia nhiệt (phút)	Thể tích $FeSO_4$ (mL)	Khối lượng tủa sau sấy (g)	Kết tủa sau sấy/mẫu (%)	Trung bình kết tủa sau sấy/mẫu (%)
119,2	50	30	-	25	1,9699	66,10	**65,41**
119,2	50	30	-	25	1,9286	64,72	
119,2	50	80	30	25	1,8583	62,36	**62,28**
119,2	50	80	30	25	1,8533	62,19	
119,2	50	100	30	25	1,6940	56,85	**58,00**
119,2	50	100	30	25	1,7626	59,15	
119,2	50	135	30	25	1,6900	56,71	**54,32**
119,2	50	135	30	25	1,5475	51,93	
119,2	50	200	30	25	1,0949	36,74	**39,08**
119,2	50	200	30	25	1,2345	41,43	

3.1.2. Kết quả đánh giá khả năng tạo polyphosphate trong phân NPK Cà Mau

Theo nguyên lý hóa học, các loại NPK chứa nhiều lân đơn (orthophosphate) có xu hướng tạo ra lượng kết tủa $Fe_3(PO_4)_2$ lớn hơn, đồng thời hàm lượng lân đa (polyphosphate) từ nguồn DAP/MAP sẽ thấp hơn. Dựa trên lý thuyết này, việc phân tích hàm lượng lân hòa tan trong nước nhưng không hòa tan trong $FeSO_4$ cho phép ước tính hàm lượng lân đa trong phân NPK. Kết quả phân tích thành phần P đã khẳng định ưu điểm của công nghệ polyphosphate của phân bón Cà Mau. Công nghệ này đã làm gia tăng đáng kể hàm lượng lân polyphosphate trong sản phẩm NPK 16-16-8 so với các công nghệ sản xuất khác.

Bảng 2. Kết quả thí nghiệm khả năng tạo Polyphosphate trong NPK Cà Mau

Tên mẫu	Tỉ lệ kết tủa /P_2O_5 khô kiệt (%)	Trung bình tỉ lệ kết tủa /P_2O_5 khô kiệt (%)	Thời gian tủa (h)
NPK16-16-8 (Urea + DAP+KCl)	0,087	0,082	48h
	0,077		
NPK16-16-8 Cà Mau (một hạt)	0,057	0,062	
	0,068		
	0,061		

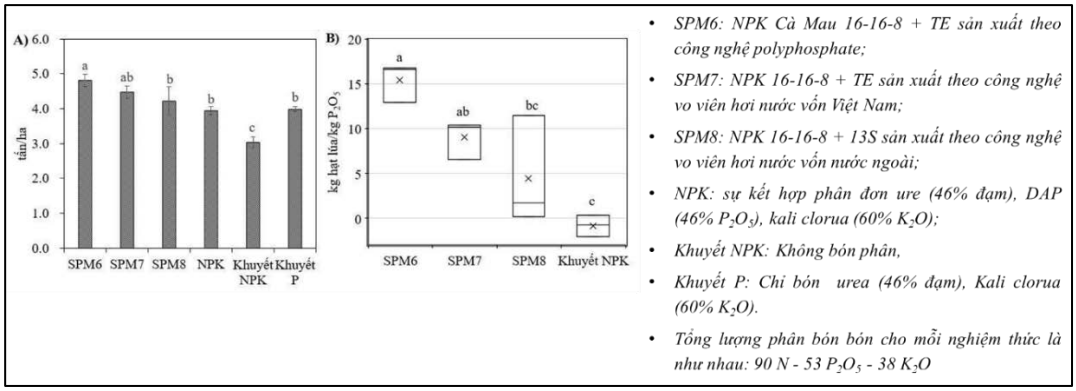
Nghiên cứu của Li Tianwen và cộng sự (2004) [4] cho thấy, trong các loại phosphate phổ biến (DAP, SSP, TSP), sự phản ứng của MAP (Monoammonium Phosphate) với urea đã được nghiên cứu sâu nhất. Quá trình phân hủy nhiệt của hỗn hợp urea-MAP diễn ra ở nhiệt độ thấp hơn đáng kể (115–120 ℃) khi có sự hiện diện của urea. Cụ thể, urea có khả năng kích thích quá trình khử nước của MAP, làm giảm nhiệt độ tạo polyphosphate xuống 115–180℃, thấp hơn nhiều so với MAP nguyên chất (200–350 ℃). Tóm lại, sự kết hợp giữa MAP và urea giúp thúc đẩy quá trình tự khử nước và hình thành polyphosphate trong hệ thống ở điều kiện nhiệt độ thấp hơn.

3.1.3. Kết quả đánh giá thành phần lân (P_2O_5) có trong các loại phân NPK (16-16-8) theo các công nghệ sản xuất NPK khác nhau

Nghiên cứu của Lâm Văn Thông và cộng sự (2025) [10] đã chứng minh sự khác biệt rõ rệt về thành phần lân trong các loại phân NPK 16-16-8. Cụ thể, công nghệ Polyphosphate (SPM6) của Phân bón Cà Mau

có tỉ lệ lân đơn (orthophosphate) rất thấp, chỉ chiếm 6,84% (trừ SPM11 là phân phối trộn đơn thuần). Ngược lại, tỉ lệ lân đa (polyphosphate) trong sản phẩm SPM6 của Cà Mau là cao vượt trội, đạt 59,4% tổng lượng P_2O_5. Các sản phẩm NPK cùng loại sản xuất bằng công nghệ khác (SPM7 đến SPM10) đều có tỉ lệ lân đơn cao hơn đáng kể, dao động từ 24,5% đến 36,7%. Kết quả này khẳng định ưu thế của công nghệ polyphosphate trong việc chuyển hóa lân đơn thành lân đa trong sản phẩm NPK của Cà Mau.

3.1.4. Kết quả đánh giá hiệu quả của phân bón NPK Polyphosphate Cà Mau đến năng suất lúa



Hình 4. Ảnh hưởng của sản phẩm NPK Polyphosphate Cà Mau đến (A) năng suất lúa và (B) hiệu quả nông học của P trên đất phèn

Nghiên cứu của Trần Văn Dũng và cộng sự (2025) [2] chỉ ra rằng nghiệm thức NPK Cà Mau công nghệ polyphosphate (SPM6) đạt năng suất lúa cao nhất (4,81 tấn/ha), vượt trội có ý nghĩa thống kê so với các nghiệm thức khác (Hình 4A). Ưu điểm này được lý giải là do dạng polyphosphate có khả năng thủy phân chậm thành orthophosphate, từ đó duy trì nồng độ P hữu dụng và cho phép cây lúa hấp thu liên tục ở các giai đoạn sinh trưởng quan trọng (Khourchi và cộng sự, 2023) [3].

Hiệu quả nông học của phân P cũng được ghi nhận cao nhất ở nghiệm thức SPM6 (15,4 kg hạt/kg P_2O_5) (Hình 4B). Sự vượt trội này phù hợp với cơ chế của ammonium polyphosphate (APP), vốn có khả năng hạn chế cố định P và kéo dài thời gian cung cấp P cho cây (Chien et al., 2011) [1], khác biệt với các dạng phân lân truyền thống (MAP, DAP, TSP, SSP) chứa orthophosphate dễ bị cố định trong đất (Syers et al., 2008; Tisdale et al., 1993) [9, 11].

4. KẾT LUẬN

Kết quả đánh giá về công nghệ sản xuất NPK đã chứng minh được hàm lượng lân đa (polyphosphate) có trong phân bón NPK Cà Mau là một đặc trưng công nghệ khác biệt so với các loại NPK phổ biến ở Việt Nam, cụ thể: (i) Công nghệ NPK polyphosphate của Công ty Cà Mau làm gia tăng tỉ lệ lân đa (polyphosphate); (ii) Tỉ lệ lân đa polyphosphate có trong phân NPK 16-16-8 Cà Mau cao rất khác biệt so với các loại NPK thử nghiệm còn lại, chiếm đến 59,4% tổng hàm lượng lân hữu hiệu, cao hơn rất nhiều so với các loại NPK 16-16-8 cùng loại trên thị trường; (iii) Kết quả thử nghiệm trên cây lúa cho thấy NPK16-16-8 Cà Mau thực sự có tác dụng và hữu ích trong việc cung cấp dưỡng chất P cho cây trồng khi canh tác trên các nhóm đất nhiễm phèn (chứa nhiều Fe^{2+}, Al^{3+}) do hàm lượng polyphosphate trong phân cao, ít bị kết tủa bởi sắt, nhôm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chien S. H., Prochnow L. I., Tu S., and Snyder C. S. - Agronomic and environmental aspects of phosphate fertilizers varying in source and solubility: an update review. Nutrient Cycling in Agroecosystems. **89** (2) (2011) 229-255. https://doi.org/10.1007/s10705-010-9390-4.
2. Dung T.V., Khanh T. H., Linh Đ. T. T., Huy L. H., Thanh V. T., Kiet L. H., Thong L. V. and Giang N. H. - Evaluate the effect of NPK polyphosphate on rice yield and P fractions in acid sulfate soil and undeposited alluvial soil in the Mekong Delta, Tạp chí Khoa học đất. **80** (ISSN 2525-2216) (2025) 14-19.

3. Khourchi S., Delaplace P. and Bargaz A. - Polyphosphate fertilizer use efficiency strongly relies on soil physicochemical properties and root-microbial activities, Geoderma. **429**, (2023) 116281. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.116281.
4. Li T., Dai, Z., and Liu H. - Manufacture of urea-based compound fertilizer by fluidized-granulation. IFA Technical Conference, Beijing, China, 2004.
5. McBeath T. M., McLaughlin M. J., and Armstrong, R. D. - Polyphosphate-fertilizer solution stability with time, temperature, and pH. Journal of Plant Nutrition and Soil Science. **170** (3) (2007) 387-391. https://doi.org/10.1002/jpln.200625166.
6. Schoenau J. J., and Huang W. Z. - Anion-exchange membrane, water, and sodium bicarbonate extractions as soil tests for phosphorus. Communications in Soil Science and Plant Analysis. **22** (5-6) (1991) 465-492. https://doi.org/10.1080/00103629109368432.
7. Schrodter H., Stephan H. W. and Heymer G. - Process for the production of substantially water-insoluble linear ammonium polyphosphates. U.S. Patent 3978195, 1976, 8-31.
8. Syers J. K., Johnston A. E. and Curtin D. - Efficiency of soil and fertilizer phosphorus use. FAO Fertilizer and plant nutrition bulletin, **18** (108) (2008) 5-50.
9. Thong L. V., Dong N. M., Khanh T. H., Dung T. V., Ly P. K., Giang N. H., Kiet L. H. and Thanh V. T. – Evaluation of Polyphosphate content in commercial NPK 16-16-8 fertilizers in Vietnam. International Conference Proceedings ICPSA 25, Session 3-S3P6, Hue University, Vietnam, 2025, 76.
10. Tisdale S. L., Nelson W. L., Beaton J. D. and Havlin, J. L. - Soil Fertility and Fertilizers (5th ed.). New York: Macmillan Publishing. 1993.
11. Wang X., Gao Y. and Chu G. - Optimization and characterization of polyphosphate fertilizers by two different manufacturing processes. ACS Omega. **6** (29) (2021) 18811-18822. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01999.
12. Yang J., Kong X., Xu D., Xie W. and Wang X. - Evolution of the polydispersity of ammonium polyphosphate in a reactive extrusion process: Polycondensation mechanism and kinetics. Chem. Eng. J. **359** (2019) 1453-1462. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.031.
13. Yang J., Xie W., Kong X., Xu D. and Wang X. - Reactive extrusion of ammonium polyphosphate in a twin-screw extruder: polydispersity improvement. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. **133** (2018) 58-65. https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.09.019.

Phân lân nung chảy dưới góc nhìn mới

Nguyễn Huy Phiêu

Hiệp hội Phân bón Việt Nam

Trong số các loại hình công nghệ sản xuất phân chứa lân ở nước ta cho thấy: công nghệ sản xuất PLNC cho hiệu suất chuyển hóa lân tới 98%, trong khi sản xuất supephotphat đơn chỉ đạt trên 85%. Hiệu suất chuyển hóa lân cao là đặc tính ưu việt của công nghệ sản xuất PLNC. Không những giảm được giá thành, mà quan trọng hơn là tiết kiệm tài nguyên thiên nhiên là quặng apatit không tái tạo được.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng silic trong thân và lá lúa tăng tỷ lệ thuận với lượng silic có trong tế bào cây lúa. Việc sử dụng silic làm tăng khả năng chống chịu bệnh đạo ôn của cây trồng.

Từ khóa: Hiệu suất chuyển hóa lân, lân nung chảy, bệnh đạo ôn.

Trước đây, khi nói đến phân lân nung chảy (PLNC) thường chỉ đề cập đến hiệu quả của các nguyên tố dinh dưỡng lân, canxi, magie và silic hoặc công nghệ đơn giản, dùng nguyên, nhiên liệu trong nước,... Ngày nay, dưới góc nhìn mới về đánh giá công nghệ sản xuất PLNC ở nước ta có thể so sánh về hiệu suất chuyển hóa/tỷ lệ thu hồi lân với các công nghệ sản xuất phân bón chứa lân khác, như: công nghệ sản xuất phân supephotphat đơn, sản xuất axit photphoric trích ly dùng để sản xuất DAP. Đồng thời dựa trên cơ sở khoa học đất và các tài liệu về bảo vệ thực vật cũng có thể nêu những khía cạnh mới về hiệu quả của PLNC.

1. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT PHÂN LÂN NUNG CHẢY CHO HIỆU SUẤT CHUYỂN HÓA LÂN CAO NHẤT

Để đánh giá hiệu quả của các công nghệ sản xuất người ta thường so sánh về hiệu suất chuyển hóa nguyên liệu hoặc tỷ lệ thu hồi nguyên tố hữu ích là chính. Trong số các loại hình công nghệ sản xuất phân chứa lân ở nước ta cho thấy: công nghệ sản xuất PLNC cho hiệu suất chuyển hóa lân tới 98%, trong khi sản xuất supephotphat đơn chỉ đạt trên 85%, còn sản xuất axit photphoric trích ly dùng làm nguyên liệu sản xuất DAP đạt 94% (Bảng 1).

Bảng 1. So sánh hiệu suất chuyển hóa lân/thu hồi của một số công nghệ sản xuất phân chứa lân

Hiệu suất	Loại hình công nghệ		
	Supephotphat đơn	H_3PO_4/DAP	PLNC
Hiệu suất chuyển hóa %	85-90	94	98

Hiệu suất chuyển hóa lân cao là đặc tính ưu việt của công nghệ sản xuất PLNC. Không những giảm được giá thành, mà quan trọng hơn là tiết kiệm tài nguyên thiên nhiên là quặng apatit không tái tạo được.

2. PHÂN LÂN NUNG CHẢY GIÚP TĂNG CƯỜNG HỆ KEO ĐẤT, GIẢM THẤT THOÁT PHÂN BÓN

Tác dụng của hệ keo đất là hấp phụ các cation trên bề mặt keo để trao đổi với các cation khác hiện diện trong dung dịch đất [1-3]. Vì vậy keo đất chính là tiêu điểm của các phản ứng trao đổi ion, ảnh hưởng rất lớn đến dinh dưỡng cây trồng.

- Trao đổi cation: Khả năng trao đổi cation (Cation Exchange Capacity - CEC) là thước đo số lượng cation có thể được giữ lại trên bề mặt các hạt đất. Các điện tích âm trên bề mặt các hạt đất liên kết các nguyên tử hoặc phân tử tích điện dương (cation), nhưng cho phép chúng trao đổi với các hạt tích điện dương khác trong dung dịch đất xung quanh. Đây là một trong những cách mà các vật liệu rắn trong đất làm thay đổi tính chất hóa học của đất. CEC ảnh hưởng đến nhiều khía cạnh của tính chất hóa học của đất và được sử dụng làm thước đo độ phì nhiêu của đất vì nó chỉ ra khả năng của đất trong việc giữ lại một số chất dinh dưỡng (ví dụ K^+, NH_4^+, Ca_2^+) ở dạng hữu hiệu cho cây trồng.

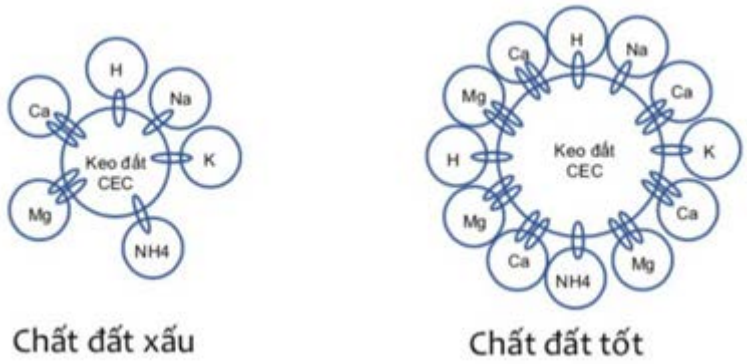
- Trao đổi anion: Các điện tích dương của khoáng chất đất có thể giữ lại các anion bằng cách sử dụng cùng nguyên tắc như trao đổi cation. Các bề mặt của kaolinit, alophan và oxit sắt, nhôm thường mang điện

tích dương. Trong hầu hết các loại đất, khả năng trao đổi cation lớn hơn nhiều so với khả năng trao đổi anion. Tuy nhiên, điều ngược lại có thể xảy ra trong các loại đất bị phong hóa mạnh, chẳng hạn như đất ferralsols (oxisols).

Từ những phần nêu trên đây tháy rằng: đặc tính rất quan trọng của hệ keo đất là khả năng trao đổi ion, giữ các ion trái dấu. Keo âm giữ các cation tích điên dương, như NH_4^+, K^+, Ca^+; keo dương giữ lại các anion tích điện âm, như NO_3^-, $H_2PO_4^{2-}$; ảnh hưởng lớn đến độ ổn định của cấu trúc đất; khả năng cung cấp chất dinh dưỡng; duy trì độ pH và phản ứng của đất với phân bón và các chất cải tạo khác,… thông qua thước đo là CEC (Hezleton & Murphy, 2017).

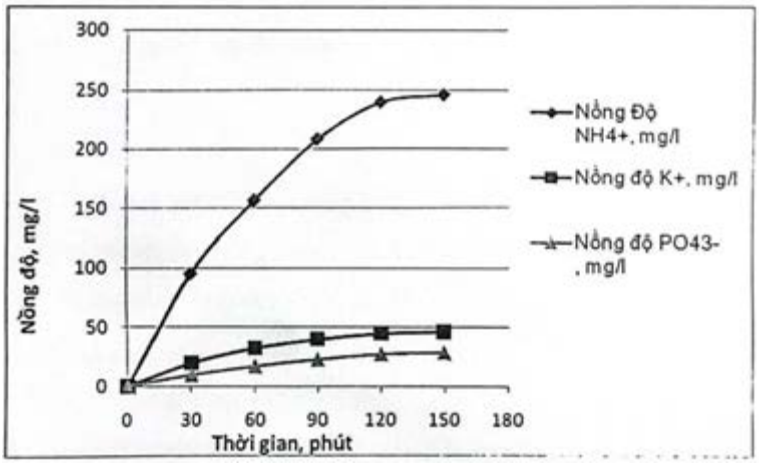
Nhờ có khả năng hấp phụ mà các chất được giữ lại trong đất, làm tăng độ phì nhiêu cho đất. Vì thế đất có khả năng hấp phụ cao bao giờ cũng phì nhiêu hơn, có khả năng giữ nước, giữ phân tốt hơn, có tính đệm cao hơn. Khả năng hấp phụ thấp là một trong những nguyên nhân làm cho đất chóng bị thoái hóa, nghèo dinh dưỡng vì các chất không được hấp phụ sẽ dễ bị rửa trôi.

Trong PLNC ngoài thành phần lân còn có các thành phần quan trọng khác, như: silic, canxi, magie có thể tăng cường hệ keo đất để tăng khả năng giữ lại các chất dinh dưỡng, hạn chế rửa trôi, lãng phí phân bón và làm ô nhiễm nguồn nước,… thông qua việc bổ sung các hợp chất chứa các ion tích điện âm/dương vào đất làm cho đất trồng thêm màu mỡ (Hình 1).



Hình 1. Sự hấp phụ của keo đất tăng khi được bổ sung các cation Ca, Mg

Các nhà khoa học thuộc Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam [4] cũng đã tiến hành nghiên cứu quá trình hấp phụ và nhả hấp phụ đối với một số chất dinh dưỡng đa lượng bởi nano-SiO_2. Kết quả nghiên cứu quá trình hấp phụ và nhả hấp phụ các chất dinh dưỡng NH_4^+, PO_4^- và K^+ bởi nano-SiO_2 giới thiệu trên Bảng 2 và Hình 2.



Hình 2. Đồ thị biểu diễn quá trình nhả chất dinh dưỡng từ nano-SiO_2

Như vậy khi bón nano-SiO_2 sẽ giảm được hiện tượng rửa trôi chất dinh dưỡng của phân bón, mặt khác cây trồng lại được hấp thu chất dinh dưỡng một cách từ từ theo quá trình sinh trưởng và phát triển.

Đối với các nguyên tố độc hại, như Fe^{3+}, Al^{3+} và Mn^{2+} cũng đã được nghiên cứu trong quá trình hấp phụ bởi nano-SiO_2. Kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình hấp phụ các nguyên tố nói trên bởi nano-SiO_2 cũng tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.

Các tác giả kết luận: khả năng hấp phụ tốt của hạt nano-SiO_2 đối với một số kim loại nặng (có tính độc tố) tồn tại trong đất trồng hay nói cách khác, nano-SiO_2 có khả năng giải độc đối với một số kim loại nặng, hạn chế ảnh hưởng đến sự phát triển của cây trồng. Trên cơ sở đó đã chế tạo phân bón NPK chứa nano-SiO_2.

Cây lúa được bón phân chứa silic sinh trưởng tốt, cây xanh, cứng cáp, lá vươn thẳng, cây cao hơn, bông dài hơn, hạt mẩy hơn, lúa chín màu vàng sáng đẹp hơn so với đối chứng.

Bón phân chứa silic cho lúa làm giảm tỷ lệ lúa đổ 16,7-52,2%, giảm tỷ lệ bông bạc 38,7-63,4%; trên đất phù sa năng suất tăng 11,86-12,48% so với nền bón phân chuồng và phân NPK. Trên đất bạc màu năng suất tăng 11,86%.

Đối với cải xanh, trên đất phù sa năng suất tăng 11, 22-12,54%; trên đất bạc máu tăng 12,72% so với đối chứng.

Với cây chè, bón phân chứa nano-SiO_2 cho tăng năng suất 12,60% (thí nghiệm diện hẹp) và 12,62% (mô hình diện rộng).

Như vậy, từ các nghiên cứu của Khoa học đất và kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ của silic, có thể nói lợi ích của PLNC lần đầu tiên được nhìn dưới góc độ mới về khả năng tăng cường trao đổi ion trong đất bởi các thành phần silic, canxi, magie có trong PLNC.

3. PLNC CÓ TÁC DỤNG KHÁNG BỆNH ĐẠO ÔN

Công thức cấu tạo của PLNC có thể viết dưới dạng $Ca_4P_2O_9.CaSiO_3$, trong đó thành phần $CaSiO_3$ gọi là canxi silicat thường có trong các loại xỉ, như xỉ lò photpho, xỉ lò luyện thép,…

Các nhà khoa học Nhật Bản [5] đã nghiên cứu rất kỹ về tác dụng của silic (chủ yếu là canxi silicat đến khả năng kháng bệnh đạo ôn trên cây lúa.

Bệnh đạo ôn trên cây lúa ở nước ta không những xảy ra vào mùa đông xuân mà cả ở vụ Hè Thu. Bệnh xuất hiện không chỉ ở miền Bắc mà cả ở vùng Đồng bằng sông Cửu Long. Nhiều năm bệnh xảy ra rất nghiêm trọng.

Bệnh đạo ôn do nấm *Pyricularia oryzae* hoặc *Magnaporthe grisea* gây ra. Bệnh xuất hiện ở lá, cổ lá, cổ bông và trên bông. Gần đây, do áp dụng nhiều tiến bộ kỹ thuật nên đã kiểm soát được phần nào bệnh đạo ôn. Tuy vậy, vẫn phải tốn nhiều ngoại tệ để nhập thuốc đặc trị mà vẫn ảnh hưởng đến năng suất lúa.

Việc nghiên cứu sử dụng phân bón vừa có tác dụng cung cấp chất dinh dưỡng cho cây trồng vừa tăng khả năng kháng bệnh đạo ôn là giải pháp thông minh và hữu hiệu.

Kết quả nghiên cứu của các nhà khoa học Nhật Bản cho thấy, hàm lượng silic trong thân và lá lúa tăng tỷ lệ thuận với lượng silic có trong tế bào cây lúa. Việc sử dụng silic làm tăng khả năng chống chịu bệnh đạo ôn. Khi sử dụng 1,5-2 T/ha silic từ các nguồn khác nhau trên đất thiếu hụt silic đã làm giảm đáng kể mức độ phát triển của bệnh đạo ôn. Vùng nhiễm bệnh trên lá lúa giảm đi theo tương quan tuyến tính với sự tăng hàm lượng silic trong lá lúa. Đáng chú ý là, sự nhiễm bệnh đạo ôn ở một số giống lúa trồng trong điều kiện có sử dụng tỷ lệ silic khác nhau tỷ lệ nghịch với hàm lượng silic trong rễ lúa.

Năm 1987, sử dụng calcium silicat đã làm giảm bệnh đạo ôn cổ lá tới 30,5% và bệnh đốm nâu 15% so với đối chứng. Năm 1988, bệnh đạo ôn cổ lá và bệnh đốm nâu đã giảm tương ứng 17,4% và 32,4% so với đối chứng.

Điều đặc biệt là trong thân cây lúa ở thí nghiệm này chỉ có silic mà không có canxi, lượng silic tăng lên đáng kể so với đối chứng khi tăng lượng calcium silicat sử dụng. Điều đó cho thấy sự giảm mức độ bệnh đạo ôn cổ bông chỉ liên quan tới mức độ tăng silic.

Các công thức thí nghiệm gồm đối chứng, sử dụng silic độc lập và dùng silic kết hợp với thuốc trừ nấm (Edifenfos lượng 1 L/ha với bệnh đạo ôn lá và Tricyclazol lượng 300 g/ha với bệnh đạo ôn cổ bông) ở các giai đoạn lúa đẻ nhánh, phân hóa đòng, trỗ 1% bông thoát ra và trỗ 50%.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, sử dụng silic độc lập làm giảm mức độ nhiễm bệnh đạo ôn cổ bông tới 40%. Sử dụng kết hợp silic với 1 loại thuốc trừ nấm làm giảm mức độ nhiễm bệnh 75-90%, nếu kết hợp với 2 loại thuốc trừ bệnh làm giảm bệnh đạo ôn cổ bông 76-94%, Khi kết hợp với 3-5 loại thuốc trừ bệnh làm giảm tới 94-98% bệnh đạo ôn cổ bông. Năng suất lúa ở ô sử dụng silic độc lập hoặc kết hợp với thuốc trừ bệnh chênh lệch không đáng kể, nhưng tăng năng suất vượt trội so với đối chứng.

Thuốc trừ bệnh làm tăng năng suất 22-28% so với đối chứng. Sử dụng silic độc lập giúp tăng năng suất 51%, hạn chế bệnh đạo ôn. Silic cũng góp phần tăng năng suất khi không có bệnh xuất hiện. Do tăng số hạt trên bông, khả năng thụ phấn cũng liên quan tới hàm lượng silic trong thân cây lúa.

Các nhà khoa học khuyến cáo, khi việc sử dụng silic độc lập đã có hiệu quả cao hơn so với sử dụng thuốc trừ nấm thí các loại thuốc trừ nấm có thể giảm bớt hoặc loại bỏ. Nhờ vậy, người nông dân có thể tiết kiệm các chi phí giai đoạn đầu hoặc chi phí phụ trội khi sử dụng thuốc trừ nấm mà vẫn bảo vệ được môi trường. Hiệu quả kinh tế của việc sử dụng phân bón silic được thể hiện qua việc kiểm soát bệnh đạo ôn, bệnh bạc mầu hạt, kiểm soát sâu hại, giảm thiểu sử dụng photpho, loại bỏ sử dụng vôi.

Ở nước ta đến nay chưa có công trình nào nghiên cứu về tác dụng kháng bệnh đạo ôn của PLNC trên cây lúa được công bố, nên tài liệu nêu trên cũng giúp thêm một cách nhìn mới về hiệu quả của PLNC (chứa thành phần silic) về kháng bện đạo ôn.

Chính vì vậy, theo Giáo sư Nguyễn Tử Siêm [6] từ việc tìm hiểu và quản lý về phân bón đến sản xuất và sử dụng là cả một quá trình dài mà sản xuất phân lân nung chảy là một lựa chọn sáng tạo, một đóng góp lớn cho nông nghiệp để đến bây giờ chúng ta có thể chủ động trước đòi hỏi khắt khe của nông sản an toàn, tạo ra giá trị gia tăng, bảo vệ đất, nước và môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Tuấn Triều. Keo đất và khả năng hấp thụ của đất. Giáo trình Khoa học đất.
2. Wikipedia. Khả năng trao đổi cation.
3. Nguyễn Quang Chơn. Khả năng trao đổi cation. Eurofins.Agro.
4. Hoàng Anh Tuấn và cs. Nghiên cứu ứng dụng nano-SiO_2 trong sản xuất phân bón NPK. Báo cáo khoa học. Bộ Công Thương, 2015.
5. Datnoff, L.E. and Rodrigues, F.A. The role of Silicon in Suppressing Rice Diseases. APSnet Features. 2005-0205.
6. Nguyễn Tử Siêm. Hóa học lân trong đất Việt Nam và hiệu lực phân bón chứa lân. Báo cáo Hội thảo Quốc gia về sử dụng hiệu quả phân bón Văn Điển ở Việt Nam. 2015.

Một số ý tưởng và đề xuất góp phần định hướng việc gia công thuốc bảo vệ thực vật tại Việt Nam

Nguyễn Văn Sơn[1], PGS.TS. Nguyễn Trần Oánh[2], PGS.TS. Nguyễn Văn Viên[2]

[1]Hội Doanh nghiệp sản xuất và kinh doanh thuốc bảo vệ thực vật Việt Nam
[2]Cố vấn Hội Doanh nghiệp sản xuất và kinh doanh thuốc bảo vệ thực vật Việt Nam

Tóm tắt. Gia công thuốc bảo vệ thực vật (BVTV) ở Việt Nam, giữ một vai trò quan trọng nhằm chủ động cung ứng kịp thời các thuốc BVTV đảm bảo chất lượng vật tư nông nghiệp để phục vụ công tác phòng trừ sinh vật gây hại trong nền sản xuất nông nghiệp bền vững, nông sản an toàn. Gia công thuốc BVTV giúp cải thiện lý tính của thuốc, tăng độ bám dính và kéo dài thời gian tác dụng trên đối tượng, tiết kiệm lượng thuốc sử dụng, nâng cao chất lượng và cải thiện việc đóng gói sản phẩm, thuận tiện sử dụng và bảo quản, đảm bảo an toàn trong quá trình sản xuất và sử dụng, tận dụng được nguồn lực lao động trong nước.

Trong quá trình gia công thuốc BVTV ở Việt Nam phát sinh một số vấn đề từ chính sách đến trang thiết bị, đội ngũ cán bộ khoa học, kỹ thuật cũng như công nghệ sản xuất chất phụ trợ. Để chủ động cung ứng sản phẩm phục vụ công tác BVTV, phòng trừ sinh vật gây hại đáp ứng yêu cầu của sản xuất nông nghiệp bền vững, nông sản an toàn, cần đẩy mạnh các dạng gia công SC, EW, ME, OD, WG, DF, SE, ZC, ZE, ZW, CS, dạng nano, nano encapsulation. Lựa chọn dung môi ít độc và phụ gia thích thân thiện với môi trường để tận dụng các dạng thuốc có hiệu quả cao nhưng dễ gây độc cho môi trường như và cải tiến các dạng gia công: EC, WP, SL,...

Bài báo có một số đề xuất liên quan đến chính sách của nhà nước, công tác đào tạo, đầu tư thiết bị hiện đại, áp dụng công nghệ tiên tiến, tăng cường phát triển sản phẩm thân thiện với môi trường như thuốc BVTV dạng sinh học, đẩy mạnh nghiên cứu công nghệ gia công, sử dụng phụ gia sản xuất thuốc BVTV sinh học.

Từ khóa: Gia công thuốc BVTV, sinh vật gây hại, bảo vệ thực vật, thuốc BVTV dạng sinh học.

1. GIỚI THIỆU CHUNG

Hiện nay trên thế giới, người ta đang tìm kiếm các thuốc BVTV có hiệu quả cao và tính chọn lọc cao với sinh vật gây hại, an toàn hơn cho người và môi trường. Cùng với tiến bộ của các ngành khoa học kỹ thuật và những hiểu biết sâu sắc hơn hóa lý hóa keo, đã cho phép nhiều chất phụ gia mới phù hợp với các dạng thuốc mới cho phép nhiều dạng thuốc mới thuận tiện hơn cho việc sử dụng, thân thiện hơn với môi trường ra đời.

1.1. Lịch sử gia công thuốc BVTV ở Việt Nam

Trước 1990: Công nghệ gia công thuốc BVTV ở Việt Nam hầu như không có gì. Thành phẩm được nhập từ Liên Xô (cũ), Trung Quốc và các nước khác về phân phối cho các địa phương sử dụng. Chỉ có Công ty thuốc Sát trùng miền Nam (tên cũ: năm 1978) sau chuyển thành Công ty thuốc Sát trùng Việt Nam gia công một số dạng như dạng thuốc BVTV. Lượng thuốc do chúng ta tự gia công rất ít về số lượng, đơn điệu về chủng loại, chất lượng kém và không đồng đều.

Từ 1990 đến nay: Công tác quản lý thuốc BVTV được thắt chặt, nhiều hoạt chất quá độc với con người và môi trường bị loại bỏ. Có thể nói danh mục thuốc BVTV được phép sử dụng ở Việt Nam được liệt vào một trong những danh mục thuốc BVTV được phép sử dụng hiện đại và tiên tiến nhất thế giới. Cũng từ năm này, nền kinh tế của chúng ta chuyển từ nền kinh tế bao cấp sang nền kinh tế thị trường, có nhiều doanh nghiệp nhà nước, tư nhân đều được phép tham gia hoạt động sản xuất kinh doanh trong lĩnh vực thuốc BVTV. Số lượng thuốc được gia công trong nước tăng nhanh, không chỉ phục vụ đủ nhu cầu sử dụng ở trong nước, mà còn để xuất khẩu.

Tuy ngành gia công thuốc BVTV ở Việt Nam còn non trẻ, nhưng đến nay chúng ta đã có 96 cơ sở sản xuất gia công thuốc BVTV với công xuất trên 300 nghìn tấn/ năm. Từ mấy dạng sản phẩm đơn giản, đến nay, chúng ta đã chủ động sản xuất được trên 30 dạng thuốc BVTV khác nhau trong đó có nhiều dạng thuốc mới cũng xuất hiện như SL, SP, ME, EW. Các dạng thuốc sữa chứa các dung môi độc dần được thay thế bằng các dạng không có dung môi hay mang ít dung môi hơn như SL, EW, ME,...

Một trong những nhược điểm lớn trong việc sản xuất thuốc BVTV ở nước ta là chưa tự sản xuất được hoạt chất, mà hầu hết lượng hoạt chất tiêu dùng trong nước và xuất khẩu phải nhập từ nước ngoài trừ một vài hoạt chất trừ sâu bệnh như fenobucarb, furadan và validamycin. Nhưng do quy mô sản xuất quá nhỏ, các nguyên liệu đầu vào và các chất phù trợ đều phải nhập, nên giá thành các sản phẩm này quá cao có, không đủ sức cạnh tranh với sản phẩm nhập ngoại nên việc sản xuất các hoạt chất này bị ngừng lại.

Các chế phẩm thuốc BVTV sinh học có vẻ dễ phát triển ở nước ta hơn. Song cho đến nay chúng ta vẫn chưa có những cơ sở sản xuất thuốc sinh học lớn. Trình độ gia công thấp, cho ra thị trường các sản phẩm chủ yếu ở dạng nước, khó bảo quản và có thời gian bảo quản thấp, giá thành sản xuất cao, nên cũng không đủ sức cạnh tranh với sản phẩm nhập ngoại.

1.2. Tình hình xuất nhập khẩu thuốc BVTV ở Việt Nam

Theo số liệu của Cục Trồng trọt và BVTV từ 2012-2016, tổng lượng thuốc BVTV nhập khẩu khoảng 100.000 tấn/ năm (dưới hai dạng thuốc kỹ thuật nguyên liệu và thuốc thành phẩm). Thuốc thành phẩm được nhập về một phần để bán trực tiếp, phần khác dưới dạng bán thành phẩm được sang chai đóng gói lại để bán trong nước và xuất khẩu. Trong đó lượng thuốc sử dụng trong nước chiếm 50%, khoảng 10% được bảo quản và lưu thông trên thị trường và lượng thuốc BVTV xuất khẩu chiếm 40%.

Việc nhập khẩu nhiều thành phẩm (dùng trực tiếp) hoặc bán thành phẩm (để sang chai đóng gói lại), có thể giúp ta có thành phẩm sử dụng ngay; nhưng nhiều khi thiếu chủ động (gặp khó trong vận chuyển, trong thương lượng) và dễ không đảm bảo chất lượng sản phẩm. Việc gia công thuốc trong nước giúp chúng ta chủ động nguồn vật tư và kiểm soát được chất lượng sản phẩm.

Theo thống kê, Trung Quốc vẫn là thị trường nhập khẩu sản phẩm và nguyên liệu thuốc BVTV lớn nhất, thị trường xuất khẩu thuốc BVTV chủ yếu gồm các nước: Trung Quốc (Đài Loan), Singapore, Myanmar, Thái Lan, Philippines, Campuchia, Pakistan, Malaysia, Úc, Newzealand, Mỹ và một số nước khác.

1.3. Tầm quan trọng của gia công thuốc BVTV tại Việt Nam

- Gia công thuốc BVTV giúp giảm độ của hoạt chất trong sử dụng, cải thiện lý tính của thuốc, tăng độ bám dính, giúp thuốc trang trải trên đơn vị diện tích, tăng cường hoạt tính sinh học, kéo dài thời gian tác dụng, tiết kiệm lượng thuốc sử dụng, nâng cao chất lượng và cải thiện việc đóng gói sản phẩm, thuận tiện sử dụng và bảo quản, phần nào thay đổi tác động của thuốc, đảm bảo an toàn trong quá trình sản xuất và sử dụng, tận dụng được nguồn lực lao động trong nước, giảm ô nhiễm môi trường và môi sinh.

- Gia công thuốc BVTV ở Việt Nam giúp chủ động nguồn cung ứng sản phẩm trong nước, phục vụ kịp thời công tác phòng trừ sinh vật gây hại đáp ứng yêu cầu của công tác BVTV trong sản xuất nông nghiệp bền vững, nông sản an toàn.

- Gia công thuốc BVTV ở Việt Nam giúp bảo đảm được giá trị thực của chất lượng sản phẩm và sản xuất được các sản phẩm theo yêu cầu sử dụng mong muốn của Việt Nam.

- Góp phần xây dựng đội ngũ gia công thuốc BVTV ở Việt Nam.

1.4. Những khó khăn trong công tác phát triển gia công thuốc BVTV ở Việt Nam

- Khó khăn đầu tiên trong công cuộc phát triển công tác gia công thuốc BVTV là nhà nước chưa chú ý đúng mức đến công tác này.

- Số doanh nghiệp có tiềm lực về trang thiết bị gia công các dạng thuốc tiên tiến ở quy mô công nghiệp còn ít. Hiện vẫn còn rất nhiều cơ sở gia công thuốc BVTV còn hệ thống máy móc quá cũ, thiếu đồng bộ, thiếu nguồn kinh phí đầu tư hệ thống trang thiết bị hiện đại để duy trì còn hạn chế.

- Việt Nam còn thiếu một đội ngũ cán bộ khoa học chuyên sâu về gia công thuốc BVTV. Cán bộ kỹ thuật của các nhà máy gia công hiện nay, chủ yếu xuất thân từ cán bộ chuyên ngành hóa chất, chưa được đào

tạo chuyên sâu về gia công thuốc BVTV. Các cán bộ này thiếu kiến thức, kỹ năng cơ bản về gia công thuốc BVTV nên nhiều khi không đảm bảo đúng quy trình gia công các dạng thuốc, chứ chưa nói đến cải tiến chúng.

- Trình độ trang thiết bị của các cơ sở gia công thuốc BVTV không đồng đều, thiếu đồng bộ, còn lạc hậu , chưa hiện đại , dẫn đến chất lượng sản phẩm của các cơ sở sản xuất chưa đồng đều, sản phẩm làm ra không đảm bảo chất lượng như mong muốn.

- Thiếu sự gắn kết giữa các cơ sở gia công thuốc BVTV, còn thiếu sự gắn kết giữa các cơ quan nghiên cứu với các doanh nghiệp gia công gây khó trong việc phát triển công tác này. Giữa các cơ sở sản xuất gia công với nhau cũng chưa có sự liên kết, dẫn đến tình trạng nơi thừa nguyên liệu này thiếu nguyên liệu khác; thiếu sự hỗ trợ nhau về cơ sở vật chất nên các cơ sở không thể hỗ trợ nhau về kỹ thuật.

- Việt Nam còn chưa có nền công nghệ sản xuất chất phù trợ cho việc gia công thuốc BVTV. Hầu hết chất làm loãng (chất mang và dung môi), phụ gia và các chất hoạt động bề mặt đều phải nhập (đặc biệt các loại phụ gia thân thiện với môi trường), gây tình trạng thiếu vật tư và không chủ động. Tình trạng này lại càng trầm trọng khi công tác quản lý vật tư qua nhiều đầu mối. Hiện nay Bộ Nông nghiệp và Môi trường quản lý hoạt chất và thành phẩm thuốc BVTV; Bộ Công Thương quản lý việc xuất nhập khẩu các phụ gia hóa học (dung môi, chất hoạt động bề mặt), gây khó cho cả cơ quan quản lý và doanh nghiệp. Việc nghiên cứu công nghệ gia công, sử dụng phụ gia sản xuất thuốc BVTV sinh học còn hạn chế.

- Công tác thông tin tuyên truyền cho việc nghiên cứu và gia công các dạng thuốc tiên tiến và việc sử dụng chúng còn ít dược quan tâm.

2. ĐỊNH HƯỚNG GIA CÔNG, SỬ DỤNG TRONG THỜI GIAN TỚI

Để phát triển công tác gia công thuốc BVTV ở Việt Nam, con đường lựa chọn là:

- Chọn các dạng thuốc góp phần nâng cao hiệu lực sinh học, an toàn, dễ sử dụng, dễ bảo quản, giảm phát thải độc hại và rác thải.

- Tăng cường đi tắt, đón đầu, trang bị kỹ thuật tiên tiến.

- Chọn được thiết bị hiện đại nhất trong khả năng có thể không lạc hậu để sản xuất được các sản phẩm phù hợp với tình hình sản xuất trong giai đoạn mới.

- Thời gian qua, các thuốc thuộc nhóm độc loại 1, một số thuốc nhóm độc loại 2 đã bị loại khỏi danh mục thuốc được phép dùng ở Việt Nam. Dạng thuốc bột gần như bị loại bỏ; giảm dần sử dụng các dạng thuốc dễ gây độc hại như bột thấm nước WP (gây bụi) bằng thuốc hạt phân tán trong nước WG; giảm lượng dùng dạng thuốc sữa đậm đặc EC (chứa nhiều dung môi độc hại) bằng các dạng thuốc thân thiện với môi trường hơn như sữa dầu trong nước EW, vi sữa ME, dung dịch tan trong nước,...

- Chọn phụ gia tốt, thay thế một số loại dung môi dễ gây độc bằng các dung môi, nước, phụ gia thân thiện môi trường.

- Cần áp dụng công nghệ số và tự động hóa trong sản xuất và gia công thuốc BVTV ở Việt Nam.

2.1. Chú ý phát triển các dạng sản phẩm sau

- *Huyền phù đậm đặc (Suppension Concentrate - SC):* Thành phẩm ở dạng huyền phù ổn định của một hay nhiều hoạt chất trong một chất lỏng, có thể chứa nhiều chất tan khác. Phải hòa với nước trước khi dùng. Dạng thuốc này có hoạt tính sinh học cao, an toàn với người dùng và môi trường; Giá thành thấp, tiết kiệm lượng thuốc dùng (do hạt rất nhỏ 0,1 – 5 µm); Dễ dùng, dễ đong đo và dễ rót vào bình phun, không gây bụi. Nhược điểm: Dễ bị phân lớp khi bảo quản; nhưng cũng dễ phân tán lại.

- *Nhũ tương dầu trong nước (O/W emulsion – EW):* Thuốc thành phẩm ở dạng lỏng không đồng nhất, gồm dung dịch hoạt chất, hòa loãng trong dung môi hữu cơ, được phân tán thành giọt nhỏ khi pha với nước. Kích thước hạt: 1-10 µm. Tốt nhất 2 µm. Dạng sữa dầu trong nước hạn chế được sự bay hơi của các dung môi hữu cơ, rất an toàn trong sản xuất và giá thành thấp. Nhược điểm: Gây các hiện tượng xấu như tạo kem, lắng đọng, keo tụ, nghịch chuyển, kết tụ, nhưng dễ tái tạo.

- *Vi nhũ tương (Microemulsion – ME):* Thuốc thành phẩm ở dạng lỏng trong suốt hay trắng sữa, chứa dầu và nước, có thể dùng trực tiếp hay hòa loãng với nước thành một vi sữa hay nhũ tương bình thường.

Kích thước hạt thuốc < 0,1 µm. Dạng này có hoạt tính sinh học rất cao, thân thiện với môi trường, tiết kiệm lượng thuốc dùng và giá thành hạ.

- *Dầu phân tán (Oil Dispersion – OD):* Huyền phù ổn định của một hay nhiều hoạt chất trong hỗn hợp nước và chất lỏng không hòa tan với nước. Có thể chứa một hay nhiều hoạt chất không hòa tan khác, hòa loãng trong nước trước khi dùng.

- *Huyền phù đậm đặc xử lý hạt giống FS (Flowablecon-centrate for seed- treat-ment):* Huyền phù ổn định, dùng trực tiếp hay hoà loãng để xử lý hạt giống. Đây là dạng sản phẩm rất tốt, rất hiệu quả, an toàn cho môi trường. Rất tiếc, đến nay công nghệ xử lý giống ở Việt Nam chưa phát triển.

- *Hạt phân tán trong nước (Water dispersible granule – WG):* Dạng thuốc mới, an toàn tiện lợi, được phát triển nhanh và phổ biến, dễ đóng gói, ít bụi, các hạt tách rời nhau, phân tán nhanh; giảm tối đa chất thải. Dạng thuốc này được chú ý hơn dạng huyền phù đậm đặc và bột thấm nước. Khả năng dùng tương đương dạng lỏng. Kỹ thuật gia công cao. Dùng gia công các thuốc kỹ thuật tan và không tan trong nước.

- *Dạng huyền phù đậm đặc khô DF (Dry Suspension Concentrate):* Sản phẩm có hàm lượng hoạt chất cao (chứa trên 60%, lên tới 90% hoạt chất), có khả năng tự động phân tán tốt, trong nước tạo thành huyền phù phun đồng nhất (độ lơ lửng có thể cao tới 90%); độ an toàn tốt, không bụi, không dung môi, không dính, không vón cục, có thể đóng gói trong túi giấy và không khó xử lý bao bì. Thuận tiện cho người sử dụng, phù hợp với nhiều loại cây trồng, không gây ô nhiễm bề mặt lá và quả, có tác dụng nhanh mạnh, hiệu quả vượt trội, có thể giảm lượng thuốc BVTV sử dụng ở một mức độ nhất định, tiết kiệm chi phí.

- *Dạng gia công kết hợp hỗn hợp:* Cho phép tạo các dạng gia công hỗn hợp của nhiều hoạt chất thuốc BVTV dạng rắn, dạng dầu không tan trong nước với nhau.

- *Nhũ tương huyền phù (suspoemulsion – SE):* Đây là dạng gia công hỗn hợp được dùng phổ biến nhất hiện nay. Thành phẩm ở thể lỏng không đồng nhất, gồm một hệ phân tán ổn định của các hoạt chất ở dạng hạt rắn và những giọt nhỏ trong pha nước liên tục. Dạng thuốc này cho phép hỗn hợp nhiều hoạt chất không tan trong nước với nhau. Hiệu quả sinh học cao, thân thiện với môi trường. Nhược điểm: Cần kỹ thuật gia công cao, đầu tư lớn.

- *Dạng ZC (hỗn hợp giữa CS và SC):* Thành phẩm ở dạng huyền phù ổn định của các viên nang và một hay nhiều hoạt chất trong một chất lỏng, thường hòa loãng với nước trước khi phun. Dạng này tạo được dạng hỗn hợp của các hoạt chất ở dạng rắn và lỏng không tan trong nước và giải phóng từ từ hoạt chất ra môi trường. Nhược điểm: Công nghệ gia công phức tạp, nhiều công đoạn.

- *Dạng ZE (hỗn hợp giữa CS và SE):* Thành phẩm ở thể lỏng không đồng nhất, gồm một hệ phân tán ổn định của một hay nhiều hoạt chất trong các viên nang, những hạt rắn và những giọt nhỏ trong pha nước liên tục, thường hòa loãng với nước trước khi phun. Dạng gia công này tạo được dạng hỗn hợp của các hoạt chất ở dạng rắn và lỏng không tan trong nước và từ từ giải phóng hoạt chất ra môi trường. Nhược điểm: Kỹ thuật sản xuất cao, phức tạp, nhiều công đoạn.

- *Dạng ZW (hỗn hợp giữa CS và EW):* Thành phẩm ở dạng lỏng không đồng nhất, gồm một hệ phân tán ổn định của một hay nhiều hoạt chất trong các viên nang và những giọt nhỏ trong pha nước liên tục, thường hòa loãng với nước trước khi phun. Hạn chế sự bay hơi của các dung môi hữu cơ; rất an toàn trong sản xuất và giá thành thấp. Nhược điểm: Công nghệ gia công phức tạp, nhiều công đoạn.

2.2. Dạng gia công giải phóng chậm/kiểm soát hoạt chất

Hiện có hai hai ý kiến trái ngược ở Việt Nam về việc sản xuất các chế phẩm giải phóng chậm/ kiểm soát hoạt chất: i) Thuốc BVTV trong môi trường cần càng mất nhanh càng tốt. Việc giải phóng chậm hoạt chất là vô tình gây ô nhiễm môi trường; ii) Việc giải phóng từ từ hoạt chất hay việc kiểm soát lượng hoạt chất có chừng mực ra môi trường (kỹ thuật hoàn toàn cho phép) vừa đủ diệt dịch hại, vừa không gây ô nhiễm môi trường và còn kéo dài thời gian hữu hiệu của thuốc BVTV, tăng hiệu quả trừ sinh vật gây hại.

Viên nang huyền phù (Microeno capsulation/Capsule suspension - CS): Kỹ thuật phổ biến hiện nay áp dụng nguyên tắc tiếp xúc polymer hóa. Lượng hoạt chất được giải phóng được kiểm soát bằng sự điều chỉnh kích thước hạt, chất làm đặc của màng polymer và độ liên kết ngang (crosslinking) hoặc độ xốp (porosity) của polymer. Hoạt chất thuốc BVTV được giải phóng từ từ ra môi trường nhờ quá trình khuyêch tán, giảm độc hại cho môi trường, kéo dài thời gian hữu hiệu của thuốc. Nhược điểm: Kỹ thuật sản xuất cao.

2.3. Dạng gia công nano

Đây là các dạng thuốc BVTV rất mới, không chỉ với Việt Nam, mà mới cả với thế giới, Hiện nay ở Việt Nam chưa có công nghệ này. Các dạng nano làm tăng khả năng hòa tan của những hoạt chất không hòa tan trong nước, tăng tính ổn định (tăng độ cứng, tính thấm, độ ổn định nhiệt, độ hòa tan, độ kết tinh), ngăn hoạt chất phân hủy nhanh, kéo dài thời gian bảo quản, không sử dụng dung môi độc trong gia công thuốc BVTV thông thường. Nhờ kích thước hạt nhỏ hơn nên tăng hoạt tính sinh học của hoạt chất, kiểm soát sự giải phóng và dẫn truyền hoạt chất tới mục tiêu. Hiệu quả làm giảm lượng thuốc sử dụng phòng trừ sinh vật gây hại, giảm chi phí sản xuất và giảm ô nhiễm môi trường.

Một số chất mang dạng nano: chitosan, Na alginate, hạt silic rỗng, $CaCO_3$, hạt nano bạc (Ag), chitosan/alginate, polymer.

Nhũ tương Nano (Nano-emulsion): Hệ ổn định về mặt nhiệt động học, trong đó hai chất lỏng (dầu chứa hoạt chất/nước) không hòa tan được trộn lẫn, tạo thành một pha duy nhất nhờ chất nhũ hóa. Dạng này không cần dùng dung môi hữu cơ độc để hòa tan hoạt chất kỵ nước, tăng độ ổn định sản phẩm, cải thiện khả năng hấp thụ và không cần khuấy trước khi phun (do không kết tủa hoặc tạo kem). Dạng nhũ tương nano được áp dụng phần lớn cho các hoạt chất không tan trong nước, như các thuốc trừ sâu nhóm pyrethroid (cypermethrin, cyhalothrin,...).

Huyền phù nano (Nano-suspension) hay *phân tán nano (Nano-disperson)* là các hạt thuốc rắn có kích thước từ 200 - 600 nm, không tan trong nước. Các hạt thuốc được phân tán rất mịn trong dung dịch nước hoặc chất lỏng hữu cơ nên huyền phù nano không cần bất kỳ chất nền lơ lửng nào, được ổn định bởi các chất hoạt động bề mặt, dùng để gia công những hoạt chất khó tan (trong cả nước và dung môi hữu cơ) và một số hoạt chất tan trong dầu nhưng không thể gia công dạng nhũ tương (emulsion). Kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt lớn nên cải thiện độ phân tán trong nước của hoạt chất, che phủ lá đồng đều nên tăng hiệu lực sinh học.

Viên bao nano (Nano encapsulation): Là tạo các hạt nano chứa thuốc BVTV (chất mang nano) hoặc bao bọc thuốc với vật liệu kích thước nano (gọi là vỏ hoặc lớp bọc nano). Ngoài ra còn có viên nang nano (nanocapsules), hạt cầu nano (nanospheres), nanogel.

3. NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG PHỤ GIA AN TOÀN ĐỐI VỚI SỨC KHỎE CON NGƯỜI VÀ THÂN THIỆN VỚI MÔI TRƯỜNG

Như đã trình bày ở trên, các thuốc dạng bột hầu như không được sử dụng ở Việt Nam nữa vì dễ gây ô nhiễm môi trường. Các thuốc dạng nước được dùng là chủ yếu để phun lên cây và xử lý đất. Người ta đang tìm cách hạn chế và dần thay thế thuốc sữa EC, chứa các dung môi độc bằng các dạng thuốc nước khác. Song dạng EC với lợi thế dễ gia công, có hiệu lực trừ sinh vật gây hại cao, nên vai trò của dạng thuốc này khó bị lung lay.

Xu hướng nghiên cứu các chất phụ gia trong việc gia công thuốc BVTV trong thời gian tới như sau:

3.1. Chất làm loãng

- Nghiên cứu các hệ dung môi mới ít độc nhằm giảm bớt hoặc thay thế các dạng dung môi hiện tại dùng trong gia công thuốc BVTV hiện tại.

- Nghiên cứu tận dụng các vật liệu sẵn có tại Việt Nam dùng làm chất mang, các hạt hữu cơ để làm nhân cho các thuốc dạng hạt.

3.2. Chất hoạt động bề mặt

Nghiên cứu các hệ chất hoạt động bề mặt thích hợp cho các dạng thuốc tiên tiến hiện đại mới, nhằm thay thế dần các chất hoạt động bề mặt cũ độc.

3.3. Một số phụ gia khác có nguồn gốc tự nhiên

Phụ gia khác có nguồn gốc tự nhiên, nhất là phụ gia có nguồn gốc thực vật, dễ bị vi sinh vật phân hủy.

4. ĐỀ XUẤT

- Nhà nước cần có chính sách để khuyến khích nghiên cứu, sản xuất và gia công thuốc BVTV như chính sách vốn, khuyến khích đầu tư trang thiết bị đồng bộ hiện đai cho sản xuất gia công thuốc BVTV.

- Nhà nước cần chú ý đúng mức, xây dựng đội ngũ cán bộ khoa học đầu ngành và đội ngũ trực tiếp làm công tác gia công thuốc BVTV, gắn kết chặt chẽ giữa các cơ quan nghiên cứu với các doanh nghiệp gia công thuốc BVTV.

- Có chính sách đầu tư thiết bị hiện đại và áp dụng công nghệ cao trong gia công thuốc BVTV.

- Ưu tiên và khuyến khích dùng phụ gia thân thiện với môi trường, đẩy mạnh nghiên cứu công nghệ gia công, sử dụng phụ gia sản xuất thuốc BVTV sinh học.

- Cần khuyến khích áp dụng công nghệ số và tự động hóa trong sản xuất và gia công thuốc BVTV ở Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tổng cục Hóa chất, Công ty thuốc Sát trùng miền Nam, 1978, Giới thiệu sản phẩm nông dược năm 1978, Thành phố Hồ Chí Minh, 95 trang.
2. Nguyễn Trần Oánh, Nguyễn Văn Viên, Bùi Trọng Thủy, 2007, Giáo trình Sử dụng thuốc bảo vệ thực vật, Nhà xuất bản Nông nghiệp, 204 trang.
3. Dương Thị Nguyên, Nguyễn Trần Oánh, Nguyễn Văn Viên, Nguyễn Đức Thạnh, Trịnh Xuân Hoạt, 2016, Giáo trình Hóa bảo vệ thực vật, Nhà xuất bản Nông nghiệp, 119 trang.
4. Cục Bảo vệ thực vật, Sản xuất và gia công thuốc BVTV, 2024, Hội nghị "Thúc đẩy phát triển sản xuất thuốc bảo vệ thực vật tại Việt Nam" 24/7/2024.
5. Hội Doanh nghiệp sản xuất và kinh doanh thuốc bảo vệ thực vật Việt Nam (VIPA) - 2024, Sản xuất và gia công thuốc BVTV ở Việt Nam, Hội nghị "Thúc đẩy phát triển sản xuất thuốc bảo vệ thực vật tại Việt Nam".

Phân bón vô cơ và hữu cơ, phát triển phân bón hữu cơ một cách hợp lý

Nguyễn Văn Bộ[1], Phùng Hà[2], Nguyễn Kim Thoa[3]

[1]*Hội Khoa học Đất Việt Nam*

[2]*Hiệp hội Phân bón Việt Nam*

[3]*Công ty Phân bón Con Cò Vàng*

1. MỞ ĐẦU

Để phân biệt và so sánh phân bón vô cơ và phân bón hữu cơ có rất nhiều cách tiếp cận, mới đây IFA, International Fertilizer Association – Hiệp hội Phân bón Thế giới đã đưa ra một sự so sánh rất đúng về bản chất và thực trạng: ***Organic fertilizer feeding the soil; Inorganic fertilizer feeding the world***: ***Phân bón hữu cơ nuôi dưỡng đất, phân bón vô cơ nuôi sống thế giới.***

Một số báo cáo cho thấy, khoảng 10 trước đây, thị trường phân bón Mỹ vào khoảng 40 tỷ USD, trong đó phân bón hữu cơ chỉ chiếm khoảng 60 triệu USD, phần còn lại thuộc về các loại phân bón nhân tạo khác nhau.

Phân bón vô cơ được định nghĩa là bất kỳ vật liệu vô cơ nào có nguồn gốc tổng hợp (toàn bộ hoặc một phần) được bón vào đất để duy trì sự phát triển của cây. Phân bón vô cơ thường chứa nồng độ cao của một hoặc hai hoặc ba hay nhiều hơn chất dinh dưỡng. Có thể khẳng định rằng, sẽ không thể nuôi sống hành tinh mà không có phân vô cơ. Urea được sản xuất bởi quá trình tổng hợp Haber-Bosch là bước đi rất quan trọng để tăng năng suất cây trồng. Một nghiên cứu khoa học được công bố ước tính rằng cuộc sống của gần một nửa dân số thế giới (48%) tồn tại được là do phát minh ra urea của Haber-Bosch.

2. THÔNG TIN CHUNG VỀ PHÂN BÓN VÔ CƠ

Sự phát triển của phân bón vô cơ là một trong những tiến bộ quan trọng nhất và thành tựu lớn của con người đối với nông nghiệp. Phân bón vô cơ được chế biến công nghiệp từ quá trình hóa học nhằm cung cấp các chất dinh dưỡng thiết yếu một cách nhanh chóng cho cây trồng như nitơ, phốt pho, kali và các nguyên tố khác. Một số ví dụ về phân bón hóa học là amoni sunfat, amoni nitrat, urea, amoni clorua, DAP, supe lân, SOP, MOP,...

Phân bón vô cơ được sử dụng rộng rãi trong nông nghiệp do sự tiện lợi và hiệu quả của chúng. Nếu muốn phân bón hiệu quả nhanh, thì phân bón vô cơ là lựa chọn tốt nhất. Phân bón vô cơ được sản xuất để dễ dàng hòa tan trong nước và dễ dàng được thực vật hấp thụ. Phân bón vô cơ thường giải phóng nhanh chóng các chất dinh dưỡng, đảm bảo có sẵn ngay lập tức cho cây trồng.

Phân bón chứa nitơ: Nitơ là một chất dinh dưỡng quan trọng cần thiết cho sự phát triển của cây, đặc biệt là về sự phát triển của lá và thân. Phân đạm vô cơ bao gồm amoni nitrat, urê và amoni sunfat.

Phân bón chứa phốt pho: Phốt pho kích thích sự phát triển của rễ, ra hoa và sản xuất quả. Phân lân vô cơ phổ biến bao gồm supe lân đơn, supe lân ba và monoammonium phosphate.

Phân bón chứa kali: Kali tăng cường sức khỏe tổng thể của cây trồng và đóng một vai trò quan trọng trong khả năng kháng bệnh và chịu được thời tiết. Phân kali vô cơ bao gồm kali clorua, kali nitrat và kali sunfat.

Ngoài ra, phân bón vô cơ có thể được phân loại dựa trên tốc độ giải phóng chất dinh dưỡng cung cấp cho cây trồng. Phân bón giải phóng nhanh giải phóng chất dinh dưỡng ngay sau khi sử dụng. Phân bón giải phóng chậm hoặc giải phóng có kiểm soát dần dần giải phóng chất dinh dưỡng trong một thời gian dài, cung cấp nguồn cung cấp dinh dưỡng bền vững.

Phân bón vô cơ có hiệu quả cao trong việc thúc đẩy tăng trưởng và phát triển thực vật, phục vụ cho các yêu cầu dinh dưỡng cụ thể. Những loại phân bón vô cơ khi cung ứng cho thị trường thường có hướng dẫn chi tiết về cách sử dụng và thành phần rõ ràng. Một ưu điểm khác của phân bón vô cơ là sự sẵn có, dễ tìm kiếm, người ta có thể dễ dàng tìm thấy trong các cửa hàng, đại lý, tại nhiều quốc gia có thể mua trực tuyến. Bất cứ ai có kiến thức kỹ thuật ở mức bình thường đều có thể sử dụng phân bón vô cơ khi chúng được thương mại hóa và được dán nhãn chính xác. Các công thức khác nhau của phân bón vô cơ đều có thể tìm thấy, tồn tại cả ở dạng rắn và lỏng.

Hạn chế của phân bón vô cơ

Mặc dù có ưu điểm, phân bón vô cơ cũng có một số hạn chế cần được tính tới. Một trong những mối quan tâm chính là tác hại nhất định của phân bón vô cơ đối với môi trường. Khi phân bón vô cơ được sử dụng quá mức hoặc sử dụng trước khi mưa lớn, các chất dinh dưỡng dư thừa có thể rửa trôi vào các vùng nước xung quanh. Hiện nay, trung bình trên thế giới người ta sử dụng trung bình khoảng 135 – 140 kg/ha, nước ta đã lên tới mức 430 kg phân bón vô cơ/ha.

Việc sử dụng phân bón vô cơ kéo dài có thể làm cạn kiệt sức khỏe của đất, giảm độ phì nhiêu của đất vì những loại phân bón này thường thiếu chất hữu cơ, rất cần thiết để duy trì cấu trúc đất, cải thiện khả năng giữ nước và cung cấp môi trường thuận lợi cho các vi sinh vật có lợi.

Xét theo góc độ cây trồng thì hạn chế khác của phân bón vô cơ là sự phụ thuộc có thể phát triển ở thực vật khi chỉ dựa vào phân bón vô cơ. Sự phụ thuộc này có thể làm suy yếu khả năng phục hồi tự nhiên của cây trồng và khiến chúng dễ bị thiếu hụt chất dinh dưỡng khi giảm hoặc ngừng sử dụng phân bón.

Nói tóm lại, phân bón vô cơ mang lại những lợi thế như cung cấp chất dinh dưỡng tác dụng nhanh, kiểm soát chất dinh dưỡng chính xác và dễ dàng sẵn có. Tuy nhiên, đi kèm là những hạn chế nhất định, bao gồm tác hại đối với môi trường, suy giảm sức khỏe của đất.

3. PHÂN BÓN HỮU CƠ

3.1. Vai trò của phân bón hữu cơ trong việc phát triển nông nghiệp xanh, nông nghiệp bền vững

Để xây dựng nông nghiệp xanh, nông nghiệp bền vững thì phân bón hữu cơ đóng vai trò quan trọng. Phân bón hữu cơ chia thành 3 loại (căn cứ theo thành phần hoặc chức năng của thành phần hoặc quá trình sản xuất):

- Phân bón hữu cơ: Thành phần chỉ chứa chất hữu cơ tự nhiên và có chỉ tiêu chất lượng chính đáp ứng quy định tại Thông tư số 09/2019/TT-BNNPTNT của Bộ NN và PTNT.

- Phân hữu cơ cải tạo đất: Là phân bón có tác dụng cải thiện tính chất lý, hóa, sinh học của đất để tạo điều kiện thuận lợi cho cây trồng sinh trưởng, phát triển, được sản xuất từ nguyên liệu chính là các chất hữu cơ tự nhiên.

- Phân bón hữu cơ nhiều thành phần: Là phân hữu cơ được sản xuất từ nguyên liệu chính là các chất hữu cơ tự nhiên (không bao gồm các chất hữu cơ tổng hợp) và được phối trộn thêm một hoặc nhiều chất vô cơ, chất sinh học, vi sinh vật có ích.

Hoặc cũng có thể chia làm 2 loại: Phân hữu cơ truyền thống và phân hữu cơ chế biến công nghiệp.

Việc sử dụng phân bón hóa học một cách tràn lan, nhiều quá mức trong thời gian dài đã khiến nguồn đất sản xuất nông nghiệp ngày càng bạc màu, thoái hóa nghiêm trọng. Phân bón hữu cơ có vai trò quan trọng khắc phục tình trạng trên:

- Cung cấp dinh dưỡng: Vai trò của phân bón là cung cấp 17 loại chất cho cây trồng, tuy nhiên cây trồng dễ dàng hấp thụ các chất dinh dưỡng đa lượng, trung lượng và vi lượng trong phân bón hữu cơ vì quá trình phân giải và hấp thụ xảy ra trong thời gian dài, không gặp phải tình trạng bị dư thừa.

- Tăng vi sinh vật: Phân bón hữu cơ có khả năng tăng cường các vi sinh vật hữu ích cho cây trồng.

- Kích thích phát triển: Phân bón hữu cơ có khả năng phân hủy ra nhiều axit hữu cơ để kích thích cho rễ cây phát triển, khi dùng bón lá sẽ nâng cao khả năng quang hợp cho cây.

- Cải tạo đất: Phân bón hữu cơ có vai trò quan trọng trong việc cải tạo đất.

- Hạn chế xói mòn đất: Những chất mùn có trong phân bón hữu cơ làm cho kết cấu của đất trở nên ổn định hơn, giảm xói mòn.

- Tăng sự hấp thụ: Phân bón hữu cơ giúp cho rễ cây hấp thụ dinh dưỡng tốt hơn.

- Tăng cường đề kháng: Khi bón phân hữu cơ, cây trồng có thể chống chịu lại bệnh dịch, sâu hại cũng như tác động đến từ thời tiết tốt hơn do rễ cây phát triển khỏe hơn.

- Tăng cường chất lượng nông sản: Phân bón hữu cơ cung cấp dinh dưỡng mà không tồn dư độc hại hoặc thừa đạm, cho nên chất lượng nông sản sẽ được tăng cao đáng kể.

- Thân thiện môi trường: Ưu điểm lớn nhất của phân bón hữu cơ là thân thiện với môi trường do phân bón hữu cơ có khả năng phân hủy được hoàn toàn ở trong môi trường tự nhiên.

- Tiết kiệm chi phí: Phân bón hữu cơ được chế tạo từ chất thải của động vật, gia cầm gia súc hoặc là tác thải thực vật cho nên sử dụng phân bón hữu cơ sẽ tiết kiệm được chi phí.

Hiện nay, hàng năm Việt Nam sử dụng từ 7,5-8 triệu tấn vô cơ, còn phân bón hữu cơ chế biến công nghiệp thì chưa đáng kể. Từ đầu năm 2021 đến nay, do giá phân bón tăng phi mã, làm cho giá thành sản xuất nhiều nông sản tăng rất cao. Theo phân tích, dự báo của nhiều chuyên gia thì giá phân bón khả năng vẫn ở mức cao vào năm 2023. Với bối cảnh như trên, đây là thời điểm thích hợp nhất để tăng cường sản xuất và sử dụng phân bón hữu cơ.

3.2. Sự khác biệt giữa phân bón vô cơ và phân bón hữu cơ

Về hàm lượng dinh dưỡng: Phân bón hữu cơ thường khối lượng lớn không cung cấp nồng độ dinh dưỡng cao so với phân bón vô cơ, do đó khi bón thường đòi hỏi khối lượng lớn hơn điều này có thể hạn chế hiệu quả của phân bón hữu cơ trong một số tình huống nhất định. Sự biến đổi hàm lượng chất dinh dưỡng là một thách thức với phân bón hữu cơ, vì hàm lượng chất dinh dưỡng của phân bón hữu cơ có thể thay đổi theo từng lô sản phẩm và theo thời gian.

Về giải phóng chất dinh dưỡng: Phân bón hữu cơ giải phóng chất dinh dưỡng chậm. Khả năng giải phóng chậm của phân bón hữu cơ có cả ưu điểm và nhược điểm: Giải phóng chậm có nghĩa là ít có nguy cơ bón phân quá mức nhưng đôi khi việc giải phóng phân hữu cơ chậm này không thể đáp ứng nguồn cung cấp chất dinh dưỡng cần thiết, bất cứ khi nào cần thiết. Trái ngược với phân bón hữu cơ, phân bón hóa học luôn có mặt để cung cấp ngay chất dinh dưỡng cho cây trồng nếu có nhu cầu.

Về giá cả: Nếu được chế tạo từ chất thải của động vật, thực vật thì phân bón hữu cơ giá thấp hơn do tiết kiệm được chi phí. Trong trường hợp khác thì phân bón hữu cơ lại đắt hơn vì phân bón vô cơ có hàm lượng chất dinh dưỡng tập trung trên mỗi trọng lượng sản phẩm cao hơn phân bón hữu cơ. Mặc dù cũng có thể tự làm nhiều phân bón hữu cơ, nhưng một khi tính cả lao động, thời gian và các nguồn lực khác, phân bón hữu cơ tự chế thường đắt hơn phân bón vô cơ mua tại cửa hàng.

Về lưu kho, dự trữ: Phân hữu cơ đòi hỏi nhiều không gian lưu trữ hơn do tính chất cồng kềnh hơn so với phân bón vô cơ.

Về vận chuyển: Do khối lượng lớn, hàm lượng dinh dưỡng thấp, nhìn chung khó chuẩn hóa về bao bì nên phân bón hữu cơ gặp khó khăn về vận chuyển so với phân bón vô cơ.

Về chi phí năng lượng và mức độ sẵn sàng: Phân bón vô cơ sản xuất ở quy mô công nghiệp từ nguồn nguyên liệu thường được chuẩn hóa, chi phí năng lượng cao hơn so với phân bón hữu cơ. Phân bón vô cơ có thể được điều chỉnh theo yêu cầu dinh dưỡng cụ thể và rất đa dạng về chủng loại.

Về tác dụng đối với cây trồng: Phân bón hữu cơ có tác dụng chậm trong việc giải phóng chất dinh dưỡng cho cây trồng, đòi hỏi thời gian và ứng dụng thích hợp để đáp ứng nhu cầu của cây trồng. Trong khi đó phân bón vô cơ tác dụng nhanh và trực tiếp, biết rõ hàm lượng dinh dưỡng cung cấp cho cây trồng.

Về cải thiện cấu trúc đất: Phân bón hữu cơ cải thiện cấu trúc đất, tăng cường hoạt động của vi sinh vật và thúc đẩy sức khỏe tổng thể của đất. Phân bón hữu cơ giảm tốc độ thấm nước, tăng độ xốp và sục khí, cải thiện rửa trôi nước mặn, tăng hàm lượng mùn, giúp phát triển mạnh mẽ các vi sinh vật và vi sinh vật có lợi, dẫn đến tăng độ phì nhiêu của đất.

Về mức độ gây ô nhiễm môi trường: Phân bón vô cơ có khả năng tiềm tàng gây ô nhiễm môi trường. Phân bón hữu cơ ít gây ô nhiễm môi trường, nếu có thường do từ các nguồn nguyên liệu chất lượng thấp, chứa nhiều tạp chất không mong muốn.

Về tác động đến biến đổi khí hậu: Việc sản xuất và sử dụng phân bón vô cơ làm tăng phát thải khí nhà kính, chẳng hạn như oxit nitơ, carbon dioxide và metan. Những loại khí này được biết là làm tăng cường biến đổi khí hậu và sự nóng lên toàn cầu. Bằng cách chọn phân bón hữu cơ, nông dân có thể góp phần giảm thiểu biến đổi khí hậu bằng cách giảm phát thải khí nhà kính và hỗ trợ một hệ thống nông nghiệp bền vững hơn.

3.3. Tình hình phát triển phân bón hữu cơ trong thời gian vừa qua

+ *Chủ trương, chính sách*

Từ năm 2017 đến nay, việc phát triển phân bón hữu cơ đã được Chính phủ và Bộ NN&PTNT (cũ) nay là Bộ NNMT đặc biệt quan tâm, đây cũng là xu hướng chung của các nước trên thế giới nhằm phát triển nền nông nghiệp hiệu quả, bền vững gắn với bảo vệ môi trường sinh thái. Việc khuyến khích, hỗ trợ sản xuất và sử dụng phân bón hữu cơ được quy định trong Nghị định số 108/2017/NĐ-CP ban hành năm 2017 và tiếp theo trong Luật Trồng trọt năm 2018. Thực hiện chủ trương trên, Bộ NN và PTNT đã ban hành Chỉ thị số 117/CT-BNN-BVTV ngày 07/01/2020 về tăng cường phát triển và sử dụng phân bón hữu cơ. Chương trình phát triển phân bón hữu cơ giai đoạn 2021-2025 có mục tiêu:

+ Nâng tỷ lệ sản phẩm phân bón hữu cơ được phép lưu hành lên 25% so với tổng số sản phẩm phân bón.

+ Nâng công suất sản xuất phân bón của các cơ sở sản xuất đủ điều kiện lên 1,25 lần (5 triệu tấn/năm).

+ Lượng phân bón hữu cơ sử dụng trong sản xuất nông nghiệp tăng gấp 1,5 lần so với năm 2020.

+ Phấn đấu xây dựng được mô hình sử dụng phân bón hữu cơ tiêu biểu trên 9 nhóm cây trồng chủ lực quốc gia trong Kế hoạch cơ cấu lại ngành nông nghiệp giai đoạn 2021-2025.

Cho đến nay đã có 23 doanh nghiệp sản xuất, kinh doanh phân bón như Tập đoàn Quế Lâm, Tổng công ty Sông Gianh, Công ty CP Thiên Sinh, Công ty Sài Gòn Mê Kông, Tổng công ty Phân bón và Hóa chất Dầu khí, Công ty Phân bón Dầu khí Cà Mau,… đã cam kết đồng hành với Bộ NN và PTNT trong việc tăng cường sản xuất, sử dụng phân bón hữu cơ trong sản xuất nông nghiệp, xây dựng mô hình mẫu; hướng dẫn nông dân sử dụng phân bón tiết kiệm, cân đối và hiệu quả; hướng dẫn đại lý buôn bán phân bón, đúng quy định,…

Nhiều nhà máy sản xuất phân bón hữu cơ được đầu tư dây chuyền sản xuất hiện đại, quy mô lớn, cho phép tạo ra các loại phân bón hữu cơ chất lượng tốt, ổn định, sử dụng hiệu quả hơn các nguồn nguyên liệu sẵn có như chất thải hữu cơ từ chăn nuôi, trồng trọt, thủy sản, công nghiệp chế biến, rác thải sinh hoạt và các chất hữu cơ trong tự nhiên. Có gần 20 triệu tấn phân bón hữu cơ sản xuất quy mô nông hộ từ các phụ phẩm trồng trọt, chăn nuôi, thủy sản,... được sử dụng trong sản xuất nông nghiệp.

4. KẾT LUẬN

Dân số toàn cầu đang gia tăng với tốc độ nhanh chóng, làm tăng nhu cầu lương thực. Cung cấp thực phẩm cho dân số ngày càng tăng đã trở thành vấn đề ngày càng nan giải. Diện tích đất bình quân đầu người trên toàn cầu khoảng 0,22 ha vào năm 2005, giảm xuống 0,19 ha vào năm 2016, sẽ giảm xuống 0,18 ha vào năm 2050 trên toàn thế giới. Hơn nữa, dân số toàn cầu dự kiến sẽ tăng lên 9,7 tỷ người vào năm 2050. Do đó, sản lượng lương thực toàn cầu được dự đoán sẽ tăng 60% đến 70% vào năm 2050. Nhiệm vụ của chúng ta cần phải cân đối hài hòa giữ việc sử dụng phân bón để vừa để nuôi dưỡng đất để vừa để nuôi sống con người trên hành tinh.Thực hành nông nghiệp bền vững đóng một vai trò quan trọng trong việc bảo vệ hành tinh của chúng ta và đảm bảo an ninh lương thực cho các thế hệ tương lai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ngành phân bón Việt Nam: Cơ hội và thách thức, truy cập từ https://nongnghiephuuco.vn/nganh-phan-bon-viet-nam-co-hoi-va-thach-thuc-2529.html.

2. Giúp doanh nghiệp ngành phân bón phát triển theo hướng "xanh hóa", truy cập từ https://daibieunhandan.vn/giup-doanh-nghiep-nganh-phan-bon-phat-trien-theo-huong-xanh-hoa-post381926.html.
3. Hội thảo quốc gia Đất Việt Nam - Hiện trạng sử dụng và thách thức. Hà Nội tháng 11 năm 2015. Nhà xuất Nông nghiệp, Hà Nội, 2015.
4. Hội thảo Sản xuất và sử dụng phân bón hữu cơ từ chất thải chăn nuôi theo chuỗi giá trị. Dự án Hỗ trợ nông nghiệp cacbon thấp No.2968-VIE(SF) - Viện Thổ nhưỡng Nông hóa, Hải Phòng tháng 12 năm 2017.
5. https://ttpglobal.com.vn/phan-biet-phan-bon-huu-co-va-vo-co-uu-va-nhuoc/
6. https://doanhnghiepkinhtexanh.vn/vai-tro-cua-phan-bon-huu-co-trong-phat-trien-nong-nghiep-xanh-a39017.html
7. H Chen, A X Deng, W J Zhang, W Li, Y Q Qiao, T M Yang, C Y Zheng, C F Cao, F Chen, Long-term inorganic plus organic fertilization increases yield and yield stability of winter wheat, The Crop Journal, 6 (2018), 589-599.
8. M Diacono, F Montemurro, Long-term effects of organic amendments on soil fertility. A review, Agronomy for Sustainable Development, 30 (2010), 401-422.
9. Haroon Ilahi, Kiran Hidayat, Accentuating the Impact of Inorganic and Organic Fertilizers on Agriculture Crop Production: A Review, January 2021, Indian Journal of Pure & Applied.

Abstract. The development of the inorganic fertilizers is one of the most important advances and great achievements of mankind in the agriculture. The inorganic fertilizers are widely used in the agriculture due to their convenience and efficiency. The inorganic fertilizers offer some advantages such as a fast-acting nutrient delivery, a precise nutrient control and an easy availability. However, they come with certain limitations, including the environmental damage, the deterioration of the soil health.

To build the green agriculture, the sustainable agriculture, organic fertilizers play an important role. Advantages of the organic fertilizers: Providing nutrients; Increasing microorganisms; Stimulating growth; Improving soil; Limiting soil erosion; Increasing plant absorption; Strengthening resistance; Improving the quality of the agricultural products; Environmentally friendly; Saving costs.

The task of the agricultural sector is to balance the use of the fertilizers to both nourish the soil and feed the people on the planet.

Keywords: Inorganic fertilizer, organic fertilizer, soil health, green agriculture, suistanable agriculture.

Tổng quan và vai trò của phân bón chứa lân trong nông nghiệp

Hoàng Anh Tuấn

Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phân bón là một trong những vật tư quan trọng được sử dụng với một lượng khá lớn hàng năm trong hoạt động sản xuất nông nghiệp. Phân bón đã góp phần đáng kể làm tăng năng suất cây trồng, chất lượng nông sản, đặc biệt là đối với cây lúa ở Việt Nam.

Tính từ năm 1985 tới nay, diện tích gieo trồng ở nước ta chỉ tăng 57,7%, nhưng lượng phân bón sử dụng tăng tới 517%. Theo tính toán, lượng phân vô cơ sử dụng tăng mạnh trong vòng 20 năm qua, tổng các yếu tố dinh dưỡng đa lượng $N+P_2O_5+K_2O$ năm 2007 đạt trên 2,4 triệu tấn, tăng gấp hơn 5 lần so với lượng sử dụng của năm 1985. Ngoài phân bón vô cơ, hàng năm nước ta còn sử dụng khoảng 1 triệu tấn phân hữu cơ, hữu cơ sinh học, hữu cơ vi sinh các loại.

Tuy nhiên phân bón cũng chính là những loại hoá chất nếu được sử dụng đúng theo quy định sẽ phát huy được những ưu thế, tác dụng đem lại sự mầu mỡ cho đất đai, đem lại sản phẩm trồng trọt nuôi sống con người, gia súc. Ngược lại nếu không được sử dụng đúng theo quy định, phân bón lại chính là một trong những tác nhân gây nên tình trạng suy giảm năng suất cây trồng và sự ô nhiễm môi trường nông nghiệp và môi trường sống.

Xét về tỷ lệ sử dụng phân bón cho các nhóm cây trồng khác nhau cho thấy tỷ lệ phân bón sử dụng cho lúa chiếm cao nhất đạt trên 65%, các cây công nghiệp lâu năm chiếm gần 15%, ngô khoảng 9% phần còn lại là các cây trồng khác.

Bài viết này đưa ra những thông tin cơ bản nhất về phân bón chứa lân, một trong những dạng phân bón chính đã và đang được sử dụng trong sản xuất nông nghiệp.

2. VAI TRÒ CỦA PHÂN LÂN VÀ PHÂN BÓN CHỨA LÂN TRONG NÔNG NGHIỆP

Lân có vai trò quan trọng trong đời sống của cây trồng. Lân có trong thành phần của hạt nhân tế bào, rất cần cho việc hình thành các bộ phận mới của cây. Lân tham gia vào thành phần các enzym, các protein, tham gia vào quá trình tổng hợp các axit amin. Lân kích thích sự phát triển của rễ cây, làm cho rễ ăn sâu vào đất và lan rộng ra chung quanh, tạo thêm điều kiện cho cây chống chịu được hạn và ít đổ ngã. Lân kích thích quá trình đẻ nhánh, nảy chồi, thúc đẩy cây ra hoa kết quả sớm và nhiều. Lân làm tăng đặc tính chống chịu của cây như: chống rét, chống hạn, kháng phèn (độ chua của đất), chống một số loại sâu bệnh hại,… Thiếu lân không những làm cho năng suất cây trồng giảm mà còn hạn chế hiệu quả của phân đạm. Hiệu suất của phân lân khá cao. Trên một số loại đất ở Tây Nguyên, bón 1 kg P_2O_5 cho hiệu quả thu hoạch 4,3 – 7,5 kg cà phê nhân hoặc 8,5 kg thóc. Ở các vùng đất phèn mới khai hoang, hiệu suất của phân lân càng cao hơn, ở mức bón 40 – 60 kg P_2O_5/ha cứ 1 kg P_2O_5 mang lại 9,0 kg thóc.

Lân là thành phần chính xây dựng nên các hợp chất hữu cơ chủ chốt của nguyên sinh chất như photpho - protein, photpho - lipid. Lân có vai trò đặc biệt trong việc tạo thành hạt, quả,… Lân tham gia chủ yếu vào quá trình phát triển bộ rễ, quá trình quang hợp và hô hấp. Lân có khả năng nâng cao tính chống chịu của cây trồng (chịu hạn, chịu úng, chịu rét,…). Lân ảnh hưởng lớn đến sự nở hoa đậu quả và quá trình chín của quả và hạt. Thiếu lân, bộ rễ cây phát triển kém ảnh hưởng đến việc hấp thụ các chất dinh dưỡng, hạn chế quá trình quang hợp và hô hấp, ảnh hưởng đến quá trình đậu quả, giảm tính chống chịu ảnh hưởng lớn đến năng suất cây trồng.

Đất trồng trọt ở nước ta hình thành trong vùng nhiệt đới ẩm có độ phong hóa cao, tỷ lệ SiO_2/P_2O_5 rất thấp, hầu hết là đất nghèo đến rất nghèo lân.

Lân là trung tâm trong quá trình trao đổi năng lượng và protein của cây. Lân có vai trò rất quan trọng trong quá trình hình thành và vận chuyển các hợp chất hữu cơ trong cây, lân kích thích bộ rễ của cây phát triển và tạo điều kiện để cây có thể đồng hóa các chất dinh dưỡng khác. Lân tham gia vào thành phần của axit nucleic và màng tế bào, tạo thành ATP là vật chất mang và tải năng lượng. Lân thường chiếm từ 1-14% khối lượng chất khô của cây. Lân cũng quan trọng không kém so với đạm. Thiếu lân không một tế bào sống nào có thể tồn tại. Nucleoproteid là vật chất di truyền tối quan trọng trong nhân tế bào không thể thiếu thành phần phospho (lân).

3. PHÂN BÓN CHỨA LÂN - ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI

Phân bón chứa lân là tất cả các loại phân bón mà trong thành phần của chúng có chứa yếu tố phospho dưới dạng dinh dưỡng với một hàm lượng đáng kể nhất định, cây trồng có thể hấp thụ được thông qua đường rễ, đường lá.

Phân bón chứa lân được phân chia thành các loại: phân vô cơ, phân hữu cơ, phân vi sinh.

Phân bón chứa lân dạng vô cơ lại được phân chia tiếp thành các loại: phân chứa lân tự nhiên (bột apatit nghiền, bột photphoric nghiền) và phân chứa lân chế biến (chế biến hóa học, chế biến vi sinh).

Phân bón chứa lân dạng chế biến hóa học lại được phân chia tiếp thành hai dạng chính là phân lân đơn và phân lân phức hợp, bỏ qua một dạng rất phổ biến là các loại phân hỗn hợp NPK.

Phân lân đơn được phân chia tiếp thành 2 dạng chính là phân lân nung chảy (thermophotphat) và phân lân supe (supephotphat); trong đó super lại được chia tiếp thành supephotphat đơn, superphotphat giàu và superphotphat kép.

Phân lân phức hợp là phân mà trong thành phần hóa học của chúng ngoài gốc PO_4^{3-} ra còn có ít nhất một trong các gốc chứa đạm (NH_4^+) hoặc kali (K^+).

4. THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC PHÂN LÂN ĐƠN

4.1. Phân lân nung chảy

Phân lân nung chảy (thermophotphat) được sản xuất theo phương pháp nhiệt trong lò cao ở nhiệt độ ~1.500 ^oC từ các loại nguyên liệu: quặng photphat, quặng chứa canxi-magie silicat, than. Phân lân nung chảy có hình thái dạng hạt vụn hoặc dạng bột mịn, màu sắc từ xám trắng đến xám đen.

Phân lân nung chảy là loại phân lân không tan trong nước; chứa 15-20% P_2O_5 dưới dạng tan trong axit citric. Ngoài ra trong sản phẩm có chứa các yếu tố trung lượng như canxi (28-30% CaO), magie (17-20% MgO), silic (24-30% SiO_2) và vi lượng khác như sắt, đồng, molipden, mangan, coban,… với hàm lượng đáng kể, rất có ý nghĩa đối với đất đai và cây trồng. Do không tan trong nước nên phân lân nung chảy không bị kết khối trong quá trình bảo quản, ít bị rửa trôi theo nước tưới, nước mưa, không bị thoái hóa mất tác dụng khi bón vào đất.

Do có tính kiềm nên không nên phối trộn trực tiếp phân lân nung chảy với các loại phân đạm và các loại phân bón khác có tính axit (trừ kali clorua, kali sunphat và kali photphat). Với supephotphat, chỉ nên sử dụng một lượng nhỏ phân lân nung chảy để phối trộn trong quá trình ủ để trung hòa axit dư.

Phân lân nung chảy thích hợp bón cho các chân đất phèn, chua, đất trũng, bạc màu, đất đồi dốc hoặc cho các loại cây trồng có nhu cầu canxi, magie cao như đậu, đỗ, lạc,… hoặc cây lưu niên. Về thời điểm bón phân, với cây trồng ngắn ngày phân lân nung chảy chỉ nên sử dụng để bón lót và tốt nhất là bón kết hợp trong quá trình làm đất; chất kiềm trong phân lân nung chảy có tác dụng cải tạo đất, khử chua, phèn rất hiệu quả. Tiêu chuẩn của phân lân nung chảy được xác định thông qua các yếu tố chính như $P_2O_{5\ tổng}$, $P_2O_{5\ hữu\ hiệu}$ (tan trong axit citric 2%), hàm lượng CaO, MgO, SiO_2.

Ở nước ta hiện nay có 4 đơn vị chính sản xuất phân lân nung chảy là Công ty CP Phân lân Ninh Bình, Công ty CP Phân lân Văn Điển và Công ty CP Phân lân nung chảy Lào Cai. Các đơn vị này đều sử dụng nguyên liệu chính là quặng apatit Lào Cai (loại I hoặc loại II), quặng secpentin, than antraxit.

4.2. Phân lân supephotphat

Phân lân supephotphat đơn (single supephotphat) được sản xuất theo phương pháp hóa học bằng cách cho quặng photphat (quặng photphoric, quặng apatit) tác dụng với axit sunfuric. Dưới tác dụng của các phản ứng hóa học, photphat nguyên khai được chuyển hóa thành các dạng photphat canxi và magie khác nhau. Phân lân supephotphat đơn chứa 15-17% P_2O_5 hữu hiệu, trong đó chủ yếu là dạng tan trong nước (gồm $Ca(H_2PO_4)_2$, $Mg(H_2PO_4)_2$ và P_2O_5 tự do), phần còn lại là dạng tan trong dung dịch amoni citrat 2%.

Phân lân supephotphat giàu **(**double supephotphat) được sản xuất theo phương pháp hóa học bằng cách cho quặng photphat (quặng photphoric, quặng apatit) tác dụng với hỗn hợp gồm axit sunfuric và axit phosphoric. Axit phosphoric có thể sản xuất trực tiếp từ quặng apatit bằng cách phân hủy quặng với axit sunfuric rồi lọc rửa bỏ bã gips.

Phân lân supephotphat kép (triple supephotphat) được sản xuất theo phương pháp hóa học bằng cách cho quặng photphat (quặng photphoric, quặng apatit) tác dụng với axit sunfuric rồi lọc rửa bỏ bã gips thu được axit photphoric; lấy axit phosphoric làm nguyên liệu để phân hủy tiếp lượng quặng photphat mới trong thiết bị khác. Supephotphat kép chứa hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu cao hơn nhiều so với supephotphat giàu (40-50%), không chứa thạch cao $CaSO_4.2H_2O$.

Tiêu chuẩn của phân lân supephotphat được xác định thông qua các yếu tố chính như $P_2O_{5\ tổng}$, $P_2O_{5\ hữu\ hiệu}$ (tan trong nước và tan trong amoni citrat 2%), hàm lượng CaO, MgO, SiO_2, hàm lượng axit dư, hàm lượng lưu huỳnh,…

Hiện nay, có 4 đơn vị chính sản xuất phân lân supephotphat đơn là Công ty CP Phân bón miền Nam, Công ty Vật tư nông sản, Công ty CP Supe Phốt phát và Hóa chất Lâm Thao và Công ty Công ty CP Phân bón và Hóa chất Đức Giang.

4.3. Phân lân photphat kết tủa Dicanxi photphat DCP

Phân lân photphat kết tủa DCP (còn gọi là lân trắng) được sản xuất bằng cách cho axit phosphoric tác dụng với đá vôi, bột nhẹ $CaCO_3$ hoặc dung dịch sữa vôi $Ca(OH)_2$. Sản phẩm có thành phần chính là $CaHPO_4.2H_2O$, ngoài ra còn có thể có các muối photphat của các kim loại khác như Mg, Fe, Al, Zn đi theo tạp chất trong axit phosphoric hoặc trong đá vôi, bột nhẹ.

Phân lân photphat kết tủa DCP có môi trường gần trung tính nên có thể phối trộn được với hầu hết các loại nguyên liệu khác trong quá trình sản xuất phân bón hỗn hợp NPK. Do không tan trong nước, chỉ tan trong dung dịch axit citric hoặc amoni citrat nên DCP ít bị rửa trôi.

5. THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC LOẠI PHÂN PHỨC HỢP CHỨA LÂN CHỦ YẾU

5.1. Phân phức hợp monoamoni photphat (MAP)

Phân monoamoni photphat $NH_4H_2PO_4$ (MAP) được sản xuất từ axit phosphoric trích ly và amoniac với nồng độ và tỷ lệ phù hợp để đảm bảo rằng toàn bộ lượng ion PO_4^{3-} đã hoàn tất quá trình trung hòa nấc 1.

Thành phần chủ yếu của phân MAP là monoamoni photphat; tùy theo chất lượng của axit phosphoric và điều kiện công nghệ mà trong sản phẩm có thể chứa thêm các hợp chất khác như diamoni photphat (DAP), monocanxi photphat $Ca(H_2PO_4)_2$, magie dihydro photphat $Mg(H_2PO_4)_2$, các photphat sắt, nhôm,… dưới dạng đơn chất hoặc muối kép như $MgNH_4(H_2PO_4)_3$, $FeNH_4(H_2PO_4)_3$, $AlNH_4(H_2PO_4)_4$… Nếu axit photphoric trích ly không được lọc tách và tinh chế tốt, trong sản phẩm còn có cả các yếu tố khác như thạch cao, SiO_2, các muối của kim loại nặng khác làm ảnh hưởng đến chất lượng và tính chất của sản phẩm như màu sắc, độ tan…

5.2. Phân phức hợp Diamoni photphat (DAP)

Phân phức hợp Diamoni photphat $(NH_4)_2HPO_4$ (DAP) được sản xuất từ axit phosphoric trích ly và amoniac tương tự như phân phức hợp MAP.

Quá trình tổng hợp DAP được phân thành 2 giai đoạn rõ rệt. Ở giai đoạn thứ nhất, axit phosphoric trích ly và amoniac được phản ứng với nhau trong thiết bị tiền trung hòa, hình thành MAP với nồng độ và nhiệt độ phù hợp. Ở giai đoạn thứ hai, MAP tiếp tục được trung hòa bằng amoniac tới độ pH~8,3, chuyển thành $(NH_4)_2HPO_4$ (DAP); các hợp chất khác như monocanxi photphat $Ca(H_2PO_4)_2$, magie dihydro photphat $Mg(H_2PO_4)_2$, các photphat sắt, nhôm,… dưới dạng đơn chất hoặc muối kép như $MgNH_4(H_2PO_4)_3$, $FeNH_4(H_2PO_4)_3$, $AlNH_4(H_2PO_4)_4$… cũng tiếp tục bị chuyển hóa thành các muối photphat khó tan hơn với gốc hydrophotphat HPO_4^{2-}.

Phân phức hợp DAP có tổng hàm lượng chất dinh dưỡng thường ở mức 64%, trong đó hàm lượng đạm (N) ~16-18%, hàm lượng $P_2O_{5\text{hữu hiệu}}$ 46-48%. Ngoài ra, cũng có nước ban hành một số tiêu chuẩn DAP có tổng hàm lượng chất dinh dưỡng với mức thấp hơn. Để có thể sản xuất DAP với tổng hàm lượng chất dinh dưỡng không thấp hơn 64%, bắt buộc phải có công đoạn làm sạch và tinh chế axit phosphoric trích ly đến một hàm lượng tạp chất nhất định.

Tại Việt Nam, có hai cơ sở sản xuất DAP là Công ty CP DAP Vinachem và Công ty CP DAP số 2-Vinachem với tổng công suất trên 600.000 tấn/năm. Theo Thuyết minh dự án đầu tư, sản phẩm của các dự án là DAP 18-46.

5.3. Phân kali photphat

Phân mono kali photphat KH_2PO_4 (MKP) hoặc dikali photphat K_2HPO_4 (DKP) được sản xuất bằng cách cho axit phosphoric trích ly tác dụng với kali hydroxit hoặc kali carbonat. Loại phân phức hợp này chứa hai yếu tố dinh dưỡng chính là kali và phospho, trong đó MKP chứa 35% K_2O và 52% P_2O_5. Phụ thuộc vào thành phần axit mà trong sản phẩm có thể có thêm các yếu tố khác như Ca, Mg, Fe, Al…

Nếu hàm lượng tạp chất thấp, loại phân này tan rất tốt trong nước, giá thành khá cao nên ưu tiên sử dụng làm phân bón lá hoặc hòa vào hệ thống tưới nhỏ giọt để có hiệu quả kinh tế cao, kích thích cây ra hoa sớm và đồng loạt, tỉ lệ đậu quả cao. Phân MKP thường được sử dụng vào các thời kỳ cây trồng có nhu cầu cao về chất lân và kali.

6. NHỮNG VẤN ĐỀ CẦN CHÚ Ý KHI SỬ DỤNG PHÂN BÓN CHỨA LÂN

6.1. Những biểu hiện của triệu chứng thiếu hụt hoặc dư thừa lân

a) Biểu hiện của hiện tượng thiếu lân:

- Rễ phát triển kém, lá mỏng có thể chuyển màu tím đỏ, ảnh hưởng tới việc ra hoa của cây; quả ít, chín chậm, thường có vỏ dày, xốp và dễ bị thối, nấm bệnh dễ tấn công.

- Biểu hiện thiếu lân (phospho) là những lá già có những mảng mầu huyết dụ (tía). Cây thiếu lân thì quá trình tổng hợp protein bị ngưng trệ và sự tích lũy đường saccaro xảy ra đồng thời. Thiếu lân cây sinh trưởng chậm lại và quá trình chín cũng bị kéo dài.

b) Biểu hiện của hiện tượng thừa lân:

- Thừa lân lại làm cho cây sử dụng lân tồi hơn, làm cho cây chín quá sớm, không kịp tích lũy được một vụ mùa năng suất cao.

- Biểu hiện thừa lân rất khó phát hiện, tuy nhiên dễ làm cho cây thiếu kẽm và đồng vì các ion photphat dễ kết hợp với các ion Cu^{2+} và Zn^{2+} thành các hợp chất không tan.

6.2. Bón lân đúng cách quan trọng hơn bón nhiều lân

a) Bón lân đúng thời điểm

- Bón đúng thời điểm là bón vào lúc mà cây trồng cần lân nhất. Bên cạnh đó, việc bón lân phải được hiểu là bón cho cây và bón cả cho đất vì trong nhiều trường hợp, bón lân có tác dụng cải tạo và xử lý đất trồng.

- Với tất cả các loại cây trồng, việc bón lót lân trước khi trồng cấy là cần thiết. Với nhiều cây trồng, toàn bộ lượng lân được chỉ định sử dụng cho bón lót 100% vì các nguyên nhân sau đây:

+ Lân rất cần cho sự phát triển của rễ và sự phát triển mầm cây ở giai đoạn cây non.

+ Phân lân sau khi bón vào đất cho dù ở dạng hòa tan hay không hòa tan đều ít di chuyển, ít bị rửa trôi và mất đi. Cho nên nếu không phải là tất cả thì cũng là phần lớn lượng lân nên dùng bón lót.

+ Với cây lúa, bón quá nhiều lân hoặc bón lân muộn dễ làm cho quá trình đẻ nhánh kéo dài, không tập trung.

- Ngoài bón lót, tùy theo tình hình thực tế canh tác mà quyết định các phương thức bón lân bổ sung cho phù hợp.

b) Bón lân đúng liều lượng

- Bón lân đúng liều lượng là bón theo công thức được quy định cụ thể đối với từng loại cây trồng đã được các cơ quan nông nghiệp hướng dẫn.

- Ngoài công thức được quy định cụ thể đối với từng loại cây trồng đã được các cơ quan nông nghiệp hướng dẫn, việc bón lân còn phải căn cứ vào thực tế chất đất đang canh tác. Đối với đất nghèo lân, đất bạc màu có thể bón ở mức cao hơn.

c) Bón kết hợp các loại phân

- Bón kết hợp các loại phân là bón kết hợp một cách khoa học giữa phân đạm, phân lân, phân kali, phân trung lượng và phân vi lượng theo công thức cho từng thời kỳ bón.

- Ngoài ra cần phải quan tâm đến việc bón kết hợp giữa phân vô cơ với phân hữu cơ để để duy trì độ màu mỡ và tính chất cơ lý của đất đai. Việc chỉ bón phân vô cơ trong thời gian dài sẽ làm cho đất đai trở nên chai cứng, hạn chế khả năng phát triển của hệ vi sinh vật đồng ruộng.

d) Bón lân có nguồn gốc, xuất xứ rõ ràng

- Phân lân và phân bón chứa lân nói chung là các loại phân dễ làm giả và nhập nhèm về chất lượng nhất; người sử dụng rất khó phát hiện nếu không có kiến thức chuyên môn mà chỉ quan sát và cảm nhận thông qua màu sắc, mùi vị và tuyên truyền của người bán.

- Một trong các hình thức nhập nhèm về chất lượng phân lân chính là sự không rõ ràng về hàm lượng chất dinh dưỡng đã công bố và ghi trên bao bì sản phẩm. Đối với phân bón chứa lân, hình thức nhập nhèm phổ biến là công bố theo hàm lượng phần trăm lân nhưng không rõ là lân gì.

- Một hình thức không rõ ràng về chất lượng phân bón chứa lân khác chính là lạm dụng khái niệm "phân lân chậm tan", không rõ ràng về cơ chế hình thành sự "chậm tan đó".

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hardman, McEldowney, Waite - Pollution: Ecology Biotreatment. Longman Group UK Limited (1993).
2. Lê Thị Hiền Thảo - Nitơ và photpho trong môi trường. Tạp chí Điều tra - Nghiên cứu. Trường Đại học Xây dựng Hà Nội (2003).
3. Nguyễn Kim Thái, Lê Hiền Thảo - Sinh thái học và bảo vệ môi trường. NXB Xây dựng (1999).
4. Tabuchi, T., and S. Hasegawa. 1995. Paddy Field in the World. The Japanese Society of Irrigation, Drainage and Reclamation Engineering, Tokyo, Japan. 1-(352).

5. Truong, H.T., M. Hirano, S. Iwamoto, E. Kuroda, and T. Murata. (1998). Effect of Top Dressing and Planting density on the number of spikelets and yield of rice cultivated with nitrogen-free basal dressing. Plant Prod. Sci. 1: 1992-1999.
6. Báo cáo của Viện Thổ nhưỡng Nông hoá về kết quả điều tra phân bón lá 2004-2007.

Abstract. Phosphorus plays an important role in the life of crops. A lack of phosphorus not only to reduce the crop yield but also to limit the effectiveness of the nitrogen- containing fertilizers. Phosphate fertilizers are all types of the fertilizers that contain phosphorus in a nutrient form at a significant level that crops can absorb through the roots or the leaves. Phosphate fertilizers are classified into the following types: the inorganic fertilizers, the organic fertilizers, and the microbial fertilizers. The most used kinds of he phosphorus – containing fertilizer: Single superphosphate, thermophosphate, double superphosphate, triple superphosphate, MAP, DAP, MKP, DKP,…

Applying phosphorus correctly is more important than applying a large amount. When applying following these recommendations: Apply phosphorus at the right time; Apply phosphorus at the right rate; Apply in combination with other types of the fertilizers; Use phosphorus with a clear origin and source.

Keywords: Phosphorus – containing fertilizer.

Phát triển các sản phẩm phân bón mới hiệu quả sử dụng cao, giảm phát thải Khí nhà kính và nâng cao sức khỏe đất tại Công ty CP Supe Phốt phát và Hóa chất Lâm Thao

ThS. Phạm Thanh Tùng[1], ThS. Trần Đại Nghĩa[2], ThS. Quản Viết Bính[3], KS. Lê Thị Thúy Nga[4]

Công ty CP Supe Phốt phát và Hóa chất Lâm Thao

Tóm tắt. Sản xuất nông nghiệp Việt Nam đang dịch chuyển theo hướng xanh - sạch, hữu cơ, phát thải thấp và hội nhập thị trường xuất khẩu. Trong tiến trình này, phân bón không chỉ là vật tư nông nghiệp đầu vào quan trọng mà còn là công cụ chiến lược để cải thiện sức khỏe đất, giảm phát thải và nâng cao giá trị nông sản. Định hướng phát triển sản phẩm phân bón của Công ty CP Supe Phốt phát và Hóa chất Lâm Thao trong thời gian trước mắt là tập trung vào 04 nhóm chính: phân vi sinh, phân sinh học, phân hữu cơ và phân bón sulfate of potash (SOP, K_2SO_4). Đây là các dòng phân bón phù hợp định hướng kinh tế tuần hoàn, nông nghiệp xanh - sạch, nâng cao hiệu quả sử dụng, giảm phát thải khí nhà kính, nâng cao sức khỏe đất.

Từ khóa: Supe Lâm Thao, phân vi sinh, phân hữu cơ, phân sinh học, SOP, nông nghiệp xanh - sạch, kinh tế tuần hoàn, giảm phát thải.

1. MỞ ĐẦU

Sử dụng phân bón hợp lý, hiệu quả, thân thiện môi trường là yếu tố trọng tâm trong chiến lược phát triển nông nghiệp xanh - sạch, hữu cơ, bảo vệ đất và phát thải thấp. Với hơn 60 năm phát triển, mục tiêu của Công ty CP Supe Phốt phát và Hóa chất Lâm Thao (Supe Lâm Thao) là mở rộng phát triển sản phẩm mới theo hướng:

- Duy trì thế mạnh truyền thống (Supe lân, NPK).
- Phát triển các dòng phân bón thế hệ mới: vi sinh, hữu cơ, sinh học, SOP.
- Gắn với mô hình kinh tế tuần hoàn, giảm phát thải khí nhà kính, nâng cao sức khỏe đất.

2. CÁC LOẠI PHÂN BÓN MỚI THEO TIÊU CHÍ "PHÂN BÓN XANH CHO NỀN NÔNG NGHIỆP XANH"

2.1. Phân vi sinh - giải pháp sinh thái cho đất khỏe

Việc sử dụng phân bón vi sinh và các phân bón bổ sung vi sinh trong nông nghiệp có thể làm tăng hiệu quả năng suất cây trồng và giảm việc sử dụng phân bón vô cơ. Ngoài vi khuẩn có thể được sử dụng đưa vào phân bón, nấm (trichoderma và mycorrhizae) và vi tảo (cyanobacteria) cũng có thể được sử dụng làm phân bón để thúc đẩy sự phát triển của cây trồng.

Phân bón vi sinh là loại phân bón chứa một hay nhiều chủng vi sinh vật có ích, được sản xuất bằng cách xử lý và phối trộn các nguyên liệu hữu cơ với men vi sinh vật. Tiêu chuẩn của loại phân bón này: Hàm lượng vi sinh vật $\geq 1\times10^6$ CFU/mg cho mỗi loại chủng vi sinh vật.

Phân bón vi sinh cung cấp đầy đủ các chất khoáng đa, trung và vi lượng cho cây trồng, đặc biệt là các vi sinh vật có lợi. Những loại vi sinh vật này giúp hòa tan các chất dinh dưỡng cho cây trồng hấp thụ tốt hơn, đồng thời cũng tổng hợp thêm các chất dinh dưỡng mới.

Dòng phân bón này được các nước phát triển áp dụng từ nhiều năm trước và hiện nay cũng đang là xu hướng của nông nghiệp Việt Nam bởi các ưu điểm:

- Cải thiện đất: gia tăng hệ vi sinh vật có lợi, tái tạo chu trình dinh dưỡng tự nhiên.

- Cây trồng: tăng khả năng hấp thu N, P, K, nâng năng suất 10-20%.

- Môi trường: giảm phụ thuộc đạm hóa học, hạn chế phát thải NOx.

- Ý nghĩa: nền tảng cho nông nghiệp hữu cơ, nông sản sạch.

2.2. Phân hữu cơ - gắn với kinh tế tuần hoàn

Với xu hướng phát triển nông nghiệp bền vững, nông nghiệp xanh và nông nghiệp hữu cơ thì phân bón hữu cơ đóng vai trò quan trọng. Phân bón hữu cơ thường được chia làm 2 loại: Phân hữu cơ truyền thống bao gồm các loại phân rác, phân xanh, phân chuồng… và phân hữu cơ chế biến công nghiệp bao gồm các loại phân hữu cơ sinh học, phân hữu cơ vi sinh, phân hữu cơ sinh học vi sinh, phân hữu cơ, phân bón lá hữu cơ, phân hữu cơ - khoáng.

Với lợi thế sử dụng các phụ phẩm nông - công nghiệp, dòng phân bón này đã được đưa vào trọng tâm Chiến lược phát triển nông nghiệp và nông thôn bền vững giai đoạn 2021 - 2030, tầm nhìn đến năm 2050 nhằm thúc đẩy chuyển đổi xanh - bền vững trong nông nghiệp, nhờ vào các ưu điểm sau:

- Nguồn gốc: sản xuất từ phụ phẩm nông - công nghiệp, phối trộn các nguyên tố dinh dưỡng đa, trung, vi lượng, các chế phẩm sinh học,...

- Đối với đất: tăng mùn, cân bằng pH, giảm chua hóa, cải tạo độ phì nhiêu.

- Đối với cây: bổ sung dinh dưỡng đa, trung, vi lượng, nâng năng suất bền vững.

- Đối với môi trường: tái chế phụ

phẩm, giảm ô nhiễm, phù hợp kinh tế tuần hoàn.

2.3. Phân bón sinh học - xu hướng tất yếu

Với khả năng cải thiện pH đất, cung cấp dinh dưỡng, tăng khả năng hấp thụ, giảm ô nhiễm hóa học môi trường, dòng phân này đang được ưa chuộng bởi các yếu tố:

- Thành phần: enzyme, axit humic, amino acid, hợp chất hữu cơ sinh học.

- Công dụng: kích thích sinh trưởng, tăng trao đổi chất, cải thiện sức đề kháng cây trồng.

- Môi trường: an toàn, không độc hại, dễ phân hủy sinh học.

- Ý nghĩa: góp phần mở rộng sản xuất nông nghiệp hữu cơ, giảm tồn dư hóa chất trong nông sản.

2.4. Kali sunphat (SOP) - nâng cao giá trị nông sản xuất khẩu, giảm ô nhiễm đất

Phân bón đa lượng chứa kali bao gồm hai loại phổ biến nhất là sunfat kali (SOP) và clorua kali (muriate kali - MOP).

MOP (KCl), là loại phân kali được sử dụng phổ biến nhất và có thể được sử dụng để trồng nhiều loại thực phẩm, các cường quốc sản xuất và cung cấp kali là Nga, Belarus, Canada, Israel,... Toàn cầu tiêu thụ mỗi năm khoảng hơn 50 triệu tấn, trị giá hơn 25 tỷ USD (năm 2024) cho nông nghiệp. Mỗi năm nước ta tiêu thụ khoảng gần 1 triệu tấn MOP. Nhược điểm của MOP là không phù hợp với khu vực có hàm lượng clorua cao.

Phân sunfat kali (SOP) chứa hai chất dinh dưỡng chính cho cây trồng: kali và lưu huỳnh. Sử dụng SOP không chỉ cải thiện chất lượng và năng suất cây trồng, mà còn làm cho cây trồng chống chọi với hạn hán, sương giá, côn trùng và thậm chí là bệnh. SOP không phải là khoáng chất xuất hiện tự nhiên như MOP mà được sản xuất thông qua các phương pháp hóa học. Phương pháp phổ biến nhất được sử dụng để sản xuất SOP được gọi là quy trình Mannheim, phản ứng giữa KCl và H_2SO_4 trên 600 ^oC, tạo ra K_2SO_4.

Những năm gần đây, phân bón này được các nước phát triển ưu tiên sử dụng. Nông nghiệp Việt Nam cũng đang có xu hướng chuyển dịch dần sang sử dụng nguồn cung cấp dinh dưỡng kali đi từ phân bón này bởi các ưu điểm sau đây:

- Đặc điểm: cung cấp cả nguyên tố đa lượng và trung lượng là K và S, không chứa Cl^- , phù hợp cho chè, cà phê, khoai tây, cây ăn quả,...

- Tác dụng: tăng năng suất, cải thiện hương vị, màu sắc, kéo dài bảo quản.

- Ý nghĩa: giúp nông sản đáp ứng tiêu chuẩn khắt khe của EU, Mỹ, Nhật Bản,... không có clo đưa thêm vào đất và thoát ra môi trường.

3. SUPE LÂM THAO PHÁT TRIỂN CÁC LOẠI PHÂN BÓN MỚI

Là một doanh nghiệp hàng đầu trong lĩnh vực sản xuất phân bón tại Việt Nam, Supe Lâm Thao nhận thức rõ vai trò và trách nhiệm của mình trong việc thúc đẩy chuyển đổi xanh - bền vững trong nông nghiệp, từ đó tập trung nguồn lực phát triển các sản phẩm phân bón mới với tiêu chí hiệu quả sử dụng cao, phù hợp canh tác xanh, sạch, giảm phát thải khí nhà kính và nâng cao sức khỏe đất. Cụ thể:

+ Đầu tư nghiên cứu sản xuất và thương mại hóa 04 nhóm sản phẩm: vi sinh, hữu cơ, sinh học, SOP.

+ Đa dạng hóa sản phẩm chuyên dùng cho các nhóm cây trồng: cây rau, cây lương thực, cây ăn quả, cây công nghiệp và cây dược liệu.

+ Tích hợp kinh tế tuần hoàn thông qua tận dụng phụ phẩm sản xuất.

+ Kiểm soát chất lượng theo chuẩn quốc gia và quốc tế, đáp ứng yêu cầu nông sản xuất khẩu.

+ Đồng hành cùng nông dân trong chuyển đổi sang nông nghiệp xanh - sạch, hữu cơ, giảm phát thải.

Bám sát định hướng chiến lược đã đề ra, trong giai đoạn 2021-2025, Công ty đã nghiên cứu và liên tục đưa ra thị trường các sản phẩm mới:

Năm 2021, đưa ra thị trường bộ sản phẩm phân bón hữu cơ khoáng vê viên sấy gồm: HCK Lâm Thao 3-5-2+2S+TE, HCK Lâm Thao 3-2-3+2S+TE, HCK Lâm Thao 4-2-2+3S+TE và HCK Lâm Thao 2-4-2+2S+TE. Được phát triển từ phân bón hữu cơ khoáng dạng bột không sấy, dòng phân này vẫn giữ nguyên ưu điểm là cung cấp lượng mùn dồi dào giúp cải tạo độ phì nhiêu, giữ ẩm cho đất, đồng thời ở dạng hạt qua sấy còn giúp giảm khả năng bị rửa trôi, giảm lượng phát thải gây ô nhiễm môi trường, phù hợp cho vùng đồi núi, khô hạn.

Năm 2022, cho ra mắt thì trường phân bón Supe lân vi sinh Lâm Thao. Đây là một bước ngoặt lớn của Công ty khi lần đầu tiên thành công trong việc cấy vi sinh vật sống vào nền phân bón Supe lân, tồn tại ở dạng ngủ đông. Khi được bón xuống đất, tiếp xúc môi trường thuận lợi, các vi sinh vật được đánh thức và phát triển trong đất. Thành công này đã mở ra cho Công ty một hướng đi mới, làm tiền đề cho bước phát triển các năm sau.

Năm 2023 Công ty tiếp tục nghiên cứu và đưa ra thị trường nhóm 06 phân bón chứa vi sinh gồm 05 phân bón NPK-vi sinh: NPK-*M1 vi sinh Lâm Thao 5-10-3+8S, NPK-S*M1 Lâm Thao 12-5-10+14S, NPK-S vi sinh Lâm Thao 13-13-13+4S, NPK-S vi sinh Lâm Thao 16-16-8+6S, NPK-S vi sinh Lâm Thao 16-8-16+4S; 01 phân bón hữu cơ khoáng - vi sinh là HCK vi sinh Lâm Thao 3-5-2+2S+TE. Nhóm sản phẩm này ngoài việc cung cấp cân đối các chất dinh dưỡng đa-trung-lượng, chất hữu cơ giúp giữ ẩm, cải tạo độ xốp cho đất, thì các chủng vi sinh vật có ích trong phân bón còn có khả năng đối kháng với các loại vi nấm, vi sinh vật gây bệnh cho cây trồng, nâng cao sức đề kháng của cây trồng trước các loại sâu bệnh; Tăng sức chống chịu cho cây trồng trong điều kiện phèn, mặn và ngộ độc hữu cơ nhờ hỗ trợ cân bằng pH đất; tăng cường chuyển hóa các chất dinh dưỡng trong đất sang dạng dễ hấp thụ, kích thích cây phát triển bộ rễ, giảm lượng sử dụng phân bón. Các vi sinh vật *Bacillus* hỗ trợ kích thích các sinh vật và vi sinh vật có lợi trong đất phát triển, làm tăng độ tơi xốp, độ phì nhiêu của đất. Khi sử dụng 02 nhóm phân bón này, năng suất cây trồng đã được Trung tâm nghiên cứu phân bón và dinh dưỡng cây trồng (thuộc Viện Thổ nhưỡng nông hóa) khảo nghiệm đánh giá tăng 10-20%.

Năm 2024, Công ty nghiên cứu thành công và ra mắt thị trường 07 sản phẩm mới. Trong đó: 02 sản phẩm phân bón chuyên dùng cho cây cà phê là: NPK-S Lâm Thao15-6-16+5S (mùa mưa) và NPK-S Lâm Thao16-4-6+5S (mùa khô); 01 sản phẩm phân bón chuyên dùng cho cây lâm nghiệp là NPK-S*M1 Lâm Thao 10-5-5+9S; 04 sản phẩm phân bón nông nghiệp đô thị là hữu cơ khoáng Lâm Thao 3-5-2+2S+TE

(chuyên dùng cho cây hoa, cây cảnh); NPK-S Lâm Thao 13-13-13+4S; NPK-S Lâm Thao 16-8-16+4S; NPK-S Lâm Thao 16-16-8+6S (chuyên dùng cho cây rau và cây ăn quả). Các sản phẩm này được nghiên cứu công thức bón phân phù hợp với từng giai đoạn của cây trồng nhằm tăng hiệu quả tối ưu nhất, cung cấp giải pháp dinh dưỡng hoàn hảo cho cây trồng, đem lại hiệu quả vượt trội cho sản xuất nông nghiệp nông thôn, nông nghiệp đô thị và lâm nghiệp, giúp cải tạo đất, kích thích rễ cây phát triển, nâng cao sức đề kháng của cây trồng trước các loại sâu bệnh, tăng năng suất và chất lượng cây trồng.

Năm 2025, Công ty tiếp tục ra mắt sản phẩm phân bón mới Supe lân trung tính, NPK-S và NPK-S vi sinh sử dụng 100% kali sunfat và NPK-S chuyên dùng.

Nhóm thứ nhất là phân trung tính. Supe lân *M1 Lâm Thao (lân trung tính) có nguồn gốc từ sản phẩm Supe lân truyền thống, được nghiên cứu, áp dụng công nghệ mới phát triển thành sản phẩm Supe lân *M1 Lâm Thao, có hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu cao ≥ 18%, ưu điểm nổi bật là khi sử dụng phân có môi trường trung tính giúp nâng cao sức khoẻ đất và cây trồng, kích thích rễ cây phát triển, thúc ra hoa đậu quả, tăng khả năng chống chịu với thời tiết bất thuận, thích hợp với nhiều vùng đất, đặc biệt là vùng đất Tây Nguyên. Supe lân P18 bổ sung vi sinh Lâm Thao (lân trung tính vi sinh) được phát triển từ lân trung tính có P_2O_5 hữu hiệu cao 18% kết hợp vi sinh vật *Bacillus* có ích. Sản phẩm này vừa có tác dụng kích thích rễ phát triển, thúc ra hoa đậu quả, vừa có khả năng cải tạo đất, cải tạo hệ vi sinh vật có lợi cho đất, giảm lượng bón từ 10-15%.

Nhóm thứ 2 là phân bón NPK-S và NPK-S vi sinh có chứa kali đi từ 100% kali sunfat. Đây là nhóm sản phẩm phân bón cao cấp, cung cấp dinh dưỡng K_2O hữu hiệu và lưu huỳnh ở dạng (SO_4^{2-}) đặc biệt phù hợp với các loại cây ăn quả: giúp cây trồng ra hoa sớm, thúc đẩy quả chín nhanh chóng, giúp trái cây có vỏ nhẵn bóng, màu sắc đẹp hơn, tăng vị ngọt tự nhiên, tăng hương vị đặc trưng, quả không khô cứng (đối với cây có múi), cơm không bị sượng (đối với sầu riêng). Sử dụng loại phân này cho cây thuốc lá sẽ giúp tăng chỉ số nicotin, lá có màu vàng đẹp, tăng mùi thơm đặc trưng khi đốt cháy. Loại phân này thích hợp cho các loại cây trồng không phù hợp với clorua, có nhu cầu lưu huỳnh cao, nhất là các loại cây có múi.

Nhóm thứ ba là phân bón chuyên dùng cho các loại cây trồng như chè, cà phê, hồ tiêu, thuốc lá: Được nghiên cứu chuyên sâu trên từng loại cây trồng và từng thổ nhưỡng để đưa ra công thức phân bón cũng như phương pháp bón phân phù hợp nhất, nhằm giúp cây trồng được cung cấp đầy đủ dinh dưỡng, cân đối, giúp cây phát triển mạnh và đạt năng suất chất lượng cao, giảm lượng phân bón sử dụng.

Tháng 6 năm 2025, Công ty đã khởi công xây dựng dây chuyền sản xuất kali sunfat nhằm sản xuất các loại NPK mà K có trong K_2SO_4, không chứa clo phù hợp với một số loại cây trồng và thổ nhưỡng. Với công suất ban đầu là 20.000 tấn/năm và được nâng dần công suất vào thời gian sau đó, sản lượng phân bón kali sunfat sẽ đáp ứng một phần nhu cầu trong nước và hướng đến thị trường xuất khẩu.

Đặc điểm chung của các phân bón mới của Supe Lâm Thao là được nghiên cứu kỹ đối với từng loại cây trồng cụ thể, trên các vùng đất khác nhau, mùa vụ khác nhau, từ đó xây dựng công thức bón phân đúng-đủ. Hai yếu tố trên đã giảm đáng kể lượng phân bón sử dụng mà vẫn cho năng suất cao, đảm bảo chất lượng nông sản. Điều này không chỉ tăng hiệu quả kinh tế cho nông dân mà còn góp phần giảm phát thải khí nhà kính trong sản xuất nông nghiệp.

Định hướng các năm tiếp theo: Tiếp tục mục tiêu phát triển các sản phẩm phân bón mới hiệu quả sử dụng cao, phù hợp canh tác xanh, sạch, giảm phát thải khí nhà kính và nâng cao sức khỏe đất, Supe Lâm Thao đang tiếp tục nghiên cứu và trong thời gian tới sẽ đưa ra thị trường các dòng phân bón mới: hữu cơ, vi sinh, sinh học, kali sulphat và các phân bón NPK có thành phần kali đi từ 100% kali sunfat. Các phân bón này sẽ góp phần vào tiến trình chuyển đổi nền nông nghiệp theo hướng xanh-sạch-bảo vệ môi trường.

4. KẾT LUẬN

Mục tiêu đặt ra không chỉ là nhà sản xuất mà còn là đối tác phát triển trong toàn chuỗi giá trị nông nghiệp bền vững, Supe Lâm Thao đã xây dựng chiến lược trong thời gian tiếp theo với tầm nhìn đến năm 2030, trong đó định hướng nội dung phát triển sản phẩm phân bón mới của Công ty tập trung vào 04 nhóm chính: vi sinh, hữu cơ, sinh học, SOP. Đây là những giải pháp thiết thực nhằm:

- Nâng cao sức khỏe đất và hiệu quả sử dụng phân bón.

- Thúc đẩy nông nghiệp xanh - sạch, hữu cơ.

- Giảm phát thải khí nhà kính, gắn với mục tiêu Net Zero vào năm 2050.

- Nâng cao chất lượng nông sản, đáp ứng tiêu chuẩn xuất khẩu quốc tế.

Với định hướng này, Supe Lâm Thao tiếp tục khẳng định vai trò doanh nghiệp đầu ngành, đồng hành cùng nông dân và đất nước trong phát triển nông nghiệp bền vững và hội nhập quốc tế.

Giải pháp phân đạm ổn định (stabilized nitrogen fertilizer): tối ưu hóa hiệu quả sử dụng đạm và giảm phát thải khí nhà kính

Lâm Văn Thông[1], Trần Thị Thanh Tuyền[1], Đỗ Thị Thúy, Trần Đức Thắng[1], Lê Công Nhất Phương[1], Văn Tiến Thanh[1], Trịnh Quang Khương[2]

[1]Công ty CP Phân bón Dầu khí Cà Mau (PVCFC)

[2]Viện lúa Đồng bằng sông Cửu Long

Email: thonglv@pvcfc.com.vn

1. MỞ ĐẦU

Ứng dụng phân đạm đã trở thành một trong những biện pháp chủ đạo để tăng năng suất nông nghiệp toàn cầu [Qi et al., 2021]. Theo Ritchie (2021), hiệu suất sử dụng đạm (NUE) trung bình toàn cầu duy trì ở mức rất thấp, chỉ khoảng 40–50% kể từ năm 1980. Tại Việt Nam, hiệu suất phân đạm chỉ đạt khoảng 30–45%, trong khi phân lân 20-30% và kali đạt ~40–50%, phần lớn dinh dưỡng phân bón không được cây hấp thu, gây lãng phí, ô nhiễm và phát thải khí nhà kính (N_2O) và bay hơi NH_3 [Nguyễn 2013]. Bên cạnh, phát thải khí nhà kính trong canh tác lúa là vấn đề lớn, với toàn cầu khoảng 7,870 kg CO_{2e}/ha/năm, chủ yếu từ CH_4 và N_2O [Qian và cs., 2023]. Vì vậy, việc nâng cao hiệu quả sử dụng đạm và giảm phát thải thông qua phân đạm ổn định (stabilize nitrogen fertilizer) là nhu cầu cấp thiết.

1.1. Sự chuyển hóa của urea trong đất và các con đường mất đạm chính trong đất

Urea loại phân đạm phổ biến nhất thế giới, sau khi bón vào đất, urea qua quá trình thủy phân dưới tác dụng của enzyme urea để tạo thành amoniac và carbamate; carbamate sau đó nhanh chóng phân hủy thành CO_2 và NH_3 (Mazzei et al., 2020).

$$(NH_2)_2CO + H_20 \xrightarrow{\text{Urea}} NH_3 + NH_2 \quad (1)$$

$$NH_2COOH \longrightarrow NH_3 + CO_2 \quad (2)$$

$$NH_4^+ + OH^- \longleftrightarrow NH_3 + H_2O \quad (3)$$

Ion NH_4^+ trong đất được keo đất giữ lại và cung cấp cho cây, hoặc vi sinh vật tiếp tục nitrate hóa thành ion NO3-. Quá trình nitrat hóa là quá trình oxy hóa sinh học amonia (NH_4^+) thành nitrat (NO_3^-) dưới tác động liên tiếp của vi khuẩn Nitrosomonas (giai đoạn nitrit hóa, (NH_4^+) thành (NO_2^-)) và vi khuẩn Nitrobacter (giai đoạn nitrat hóa, (NO_2^-) thành (NO_3^-))(Mohammad Barakata et al., 2016).

$$2NH_4^+ + 3O_2 \xrightarrow[\text{Nitrobacter}]{\text{Nitrosomonas}} 2NO_2^- + 2H_2O + 4H^+$$

$$2NO_2^- + O_2 \longrightarrow 2NO_3^-$$

Ion NO_3^- được cây hấp thu, có thể bị trực di và một phần có thể bị khử nitrat. Quá trình khử nitrat (NO_3^-) thành các hợp chất khí chủ yếu thông qua hoạt động của vi khuẩn kỵ khí, theo trình tự sau: $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$ [Robertson & Groffman, 2015]. Bên cạnh đó, vi sinh vật trong đất có thể bất động hóa đạm (immobilization) [Brady & Weil, 2017].

1.2. Khái niệm phân đạm ổn định

Các công nghệ ổn định nitơ bao gồm bón kèm chất ức chế urea (như NBPT) và chất ức chế nitrat hóa (như DCD, DMPP) hoặc sử dụng phân bón gốc bọc phủ/giải phóng chậm đã được nghiên cứu rộng rãi (Cowan et al., 2019; Qi et al., 2021). Những biện pháp này giúp kéo dài thời gian tồn tại của NH_4^+ trong đất, giảm thất thoát NH_3 và N_2O, đồng thời nâng cao hiệu quả sử dụng đạm và giảm ô nhiễm môi trường, phát thải khí kính [Cantarella et al., 2018; Corrochano-Monsalve et al., 2021].

1.3. Cơ chế ổn định nitơ: có 2 cơ chế chính

+ Ức chế quá trình thủy phân ure (Urea inhibitors)

Urea xúc tác phản ứng thủy phân urea thành NH_3 và CO_2, phụ thuộc hai ion Ni^{2+} tại trung tâm hoạt động. NBPT oxy hóa thành N-(n-butyl) thiophosphoric triamide sulfoxide, hoạt động tương tự substrate chuyển tiếp, liên kết mạnh vào trung tâm Ni^{2+}, làm chậm quá trình thủy phân urea [Cantarella và cs., 2018].

+ Ức chế quá trình nitrat hóa (Nitrification inhibitors)

Ammonium monooxygenase (AMO) khởi đầu quá trình nitrat hóa bằng oxy hóa $NH_4^+ \rightarrow NH_2OH$. Các hợp chất như dicyandiamide (DCD) và 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) gắn vào AMO, ngăn oxy hóa NH_4^+, kéo dài tồn lưu NH_4^+ trong đất và giảm NO_3^- tạo thành [Cantarella et al., 2018].

2. QUY TRÌNH SẢN XUẤT PHÂN BÓN N46.PLUS THEO CÔNG NGHỆ PHÂN BÓN ĐẠM ỔN ĐỊNH

2.1. Quy trình sản xuất chế phẩm ổn định đạm, chống đông vón ANRD01 (NBPT và DCD)

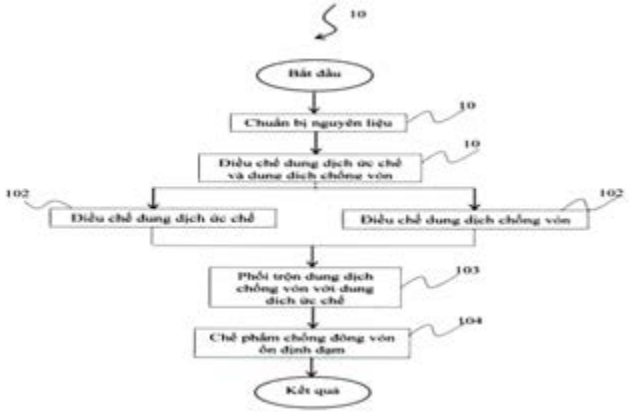
Chế phẩm chống đông vón, ổn định đạm ANRD01 và quy trình sản xuất chế phẩm này được Cục Sở hữu Trí tuệ Việt Nam cấp bằng độc quyền Giải pháp hữu ích số 4088 theo Quyết định số 47828/QĐ-SHTT_ip ngày 14/4/2025), với các thành phần nguyên phụ liệu (Bảng 1 và Bảng 2) và lưu đồ sản xuất (Hình 2) cụ thể như sau:

Bảng 1. Nguyên phụ liệu pha chế phẩm chống đông vón, ổn định đạm ANRD01

STT	Tên nguyên liệu	Tính chất vật lý	Chỉ tiêu chất lượng
1	DCD	Dạng bột mịn, hoặc tinh thể trắng	DCD: ≥ 99%;
2	NBPT	Dạng bột mịn hoặc tinh thể màu trắng, mùi hăng	NBPT: ≥ 97%;
3	Màu hữu cơ	Xanh dương, xanh lá, hồng	Màu này có thể thay đổi
4	Dung môi hòa tan	Chất lỏng, không màu	Độ tinh khiết ≥ 99%; Ẩm độ: ≤ 0,2%
5	Màu hữu cơ	Xanh dương, xanh lá, hồng	Màu này có thể thay đổi

Bảng 2. Chỉ tiêu chất lượng chế phẩm chống đông vón, ổn định đạm ANRD01

STT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Giá trị yêu cầu
1	Ẩm	% (KL/KL)	≤ 1,2
2	DCD	% (KL/KL)	≥ 22
3	NBPT	% (KL/KL)	≥ 6
4	Ngoại quan		Màu xanh dương/xanh lá/hồng

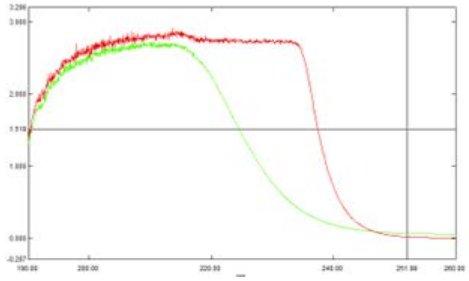


Hình 1. Lưu đồ quy trình sản xuất chế phẩm chống đông vón, ổn định đạm ANRD01

2.2. Quy trình phân tích định lượng đồng thời NBPT và DCD bằng kỹ thuật phân tích sắc ký lỏng hiệu năng cao

Để đánh giá hàm lượng riêng lẻ NBPT, DCD hoặc hỗn hợp NBPT, DCD có trong nguyên liệu hoặc các loại phân bón đạm ổn định, nhóm tác giả đã nghiên cứu xây dựng phân tích định lượng đồng thời NBPT và DCD bằng kỹ thuật phân tích sắc ký lỏng hiệu năng cao.

Trên phổ hấp thụ UV-VIS của DCD và NBPT trong khoảng 190 - 800 nm có khoảng hấp thu: DCD: 205-235nm; NBPT: 205-215nm (Hình 2). Trong quá trình khảo sát, pha động là hỗn hợp ACN : Nước cất với các tỷ lệ giảm dần từ 40:80 đến 20:80, thời gian lưu của DCD tăng dần từ 2,66 lên 2,69 phút; NBPT từ 2,96 lên 4,63 phút. Hai pic tách rõ ràng, đối xứng. Giảm dần pha động ACN:Nước cất tới 01:99 đã tách được peak tạp ra khỏi pic DCD. Quy trình xử lý mẫu: hòa tan mẫu bằng nước cất. Điều kiện HPLC: cột sắc ký C18 (250 × 4,6 mm, 5 µm), detector UV, pha động ACN:nước cất (01:99), tốc độ dòng 1 mL/phút, thể tích bơm mẫu 10 µL.



Hình 2. Phổ hấp thu UV-VIS của DCD và NBPT

2.3. Quy trình phun bọc chế phẩm ANRD01 lên urea Cà Mau

N46.Plus – là loại phân urea sản xuất theo công nghệ đạm ổn định, từ hỗn hợp nguyên liệu gồm: urea Cà Mau (46% N), chế phẩm ANRD01 với thành phần chính là N-(n-butyl) thiophosphoric triamide (NBPT) và Dyciandiamide (DCD) với nguyên liệu mô tả trên Bảng 3 được cài đặt theo tỷ lệ phun ANRD01 5,1 L/tấn sản phẩm.

Bảng 3. Chất lượng sản phẩm N46.PLUS sau khi phun bọc kiểm soát tại Nhà máy Đạm Cà Mau

STT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Tiêu chuẩn kỹ thuật
1	Tổng Nitơ (N)	%wt	≥ 46,0
2	Biuret	%wt	≤ 0,99
3	Ẩm	%wt	≤ 0,5
4	DCD	ppm	≥ 1020
5	NBPT	ppm	≥ 270

3. KẾT QUẢ ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ CỦA PHÂN BÓN PHÂN BÓN ĐẠM ỔN ĐỊNH

3.1. Đánh giá hiệu quả giảm bốc thoát NH_3 của phân bón đạm ổn định trên nhóm đất nhiễm mặn và đất phèn nhẹ vùng ĐBSCL trong điều kiện phòng lab

Trên đất trồng lúa nhiễm mặn ở Sóc Trăng và đất phèn nhẹ ở Vĩnh Long, urea Cà Mau bổ sung hỗn hợp NBPT+DCD (N46.PLUS) có thể làm chậm quá trình thủy phân urea, đặc biệt là trong sáu ngày đầu tiên, có thể làm giảm đáng kể (dao động 10-17%) sự mất N ở dạng NH_3 (Dương Minh Vien và cs., 2016). Với thí nghiệm phòng thí nghiệm trên đất mía cho thấy, NBPT giảm bay hơi NH_3, ức chế 100% thủy phân urea ngày đầu, giảm xuống 15-32% ở ngày 15 (Suter et al., 2011). Byrne và cộng sự (2020) thí nghiệm urea bọc NBPT giúp phản ứng phân giải urea kéo dài thêm 3–7 ngày và giảm bay hơi NH_3. Cowan và cộng sự (2019) cho thấy urea có NBPT chỉ phát thải NH_3 bằng 10% so với urê và lượng N_2O chỉ bằng 47%.

3.2. Đánh giá hiệu quả của phân bón đạm ổn định trên cây trồng

Các chế phẩm phân đạm chứa NBPT và DCD được Trịnh Quang Khương và cộng sự (2020) nghiên cứu trên đất lúa nhiễm mặn ở Sóc Trăng trong vụ lúa Hè Thu 2018 và Đông Xuân 2018-2019. Kết quả cho thấy, phối trộn các hoạt chất NBPT và DCD+NBPT với phân urea giúp tăng năng suất lúa 0,55-0,74 tấn/ha, tăng lợi nhuận trong sản xuất lúa từ 2,5 – 3,3 triệu đồng so với urea và giảm phát thải khí nhà kính. Tương tự, Trịnh Quang Khương và cộng sự (2025) tiếp tục thí nghiệm trên nhóm đất phèn nhẹ trong 2 vụ lúa Đông Xuân 2019-2020 và Hè Thu 2020 tại Vĩnh Long cũng cho thấy urea bọc NBPT+DCD cho năng suất lúa cao

hơn urea 0,55-0,72 tấn/ha so với cùng liều lượng bón urea, hiệu quả nông học (kg hạt lúa/ kg N bón) cũng cao hơn và giúp giảm phát thải khí N_2O.

Bảng 4. Ảnh hưởng của loại và liều lượng phân đạm đến năng suất lúa thực tế ở Sóc Trăng và Vĩnh Long

Nghiệm thức	Năng suất thực tế (tấn/ha)			
	Sóc Trăng*		Vĩnh Long**	
	Hè Thu 2018	Đông Xuân 2018-19	Đông Xuân 2019-2020	Hè Thu 2020
N1: Đối chứng 1	3,53 b	4,35 d	4,92 c	3,84 c
N2: Đối chứng 2	4,89 a	5,42 bc	6,82 b	5,20 bc
N3: Agrotain 1	4,51 a	5,27 c	6,67 b	4,82 b
N4: Agrotain 2	5,23 a	5,97 ab	7,37 a	5,54 ab
N5: N46.Plus 1	4,63 a	5,41 bc	6,81 b	4,94 b
N6: N46.Plus 2	5,39 a	6,14 a	7,54 a	5,70 a
F	**	**	**	**
CV%	12,8	7,21	4,9	5,2

Kết quả này cho thấy hiệu quả sản phẩm N46.PLUS với 2 hoạt chất NBPT và DCD sản xuất theo công nghệ phân đạm ổn định của phân bón Cà Mau trên cây lúa, tương tự các kết quả nghiên cứu khác trên thế giới. Sự kết hợp chất ức chế urea và ức chế nitrat hóa tạo ra một hàng rào bảo vệ kép, vừa ngăn chặn sự thất thoát ban đầu, vừa làm chậm chuyển hóa thành nitrat và bị khử nitrat sau đó, giúp giảm thiểu tổng thất thoát đạm một cách toàn diện hơn (Abalos et al., 2014; Rose et al., 2018). Trên đất lúa kiềm tại Trung Quốc, với urea 180 kg N/ha, NBPT (0,45% trọng lượng urea) tăng năng suất hạt lúa 15,2%, tăng hấp thụ N tổng 17,6% so với urea. Tương tự, DCD (10% trọng lượng urea) tăng năng suất hạt lúa 28,8%, tăng hấp thụ N tổng 31,4% so với urea. NBPT và DCD cũng giảm tiềm năng nitrat hóa (potential denitrification rate - PDR, đo khả năng tạo N_2O qua khử nitrate) trên lúa, với NBPT giảm PDR 55,4% và DCD giảm 23% ở giai đoạn trổ bông, do giảm nồng độ NO_3^- (Meng et al., 2020).

4. KẾT LUẬN

Phân đạm ổn định, thông qua việc sử dụng các chất ức chế urea và nitrat hóa, là một công nghệ mang tính đột phá, giải quyết trực tiếp những thách thức cốt lõi của nền nông nghiệp thâm canh hiện đại: hiệu quả sử dụng đạm thấp, lãng phí kinh tế và suy thoái môi trường. Các cơ chế sinh hóa của các chất ức chế tiêu biểu như NBPT, DCD đã được nghiên cứu sâu, cho thấy khả năng can thiệp một cách đặc hiệu và hiệu quả vào các bước then chốt của chu trình đạm trong đất. Để phát huy tối đa lợi ích, cần kết hợp phân bón ổn định với quản lý canh tác và phân bón hiệu quả (ví dụ bón đúng lúc, liều lượng phù hợp; ngập khô xen kẻ trong canh tác lúa,…).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Abalos, D., Jeffery, S., Sanz-Cobena, A., Guardia, G., & Vallejo, A. (2014). Meta-analysis of the effect of urease and nitrification inhibitors on crop productivity and nitrogen use efficiency. Agriculture, Ecosystems & Environment, 189, 136-144. https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.03.036
2. Barakat, M., Cheviron, B., & Angulo-Jaramillo, R. (2016). Influence of the irrigation technique and strategies on the nitrogen cycle and budget: A review. Agricultural Water Management, 178, 225-238.
3. Brady, N. C., & Weil, R. (2017). The nature and properties of soils, 15th edition, ISBN 978-0-13-325448-8. Pearson Education Limited. 618.
4. Byrne, M. P., Tobin, J. T., Forrestal, P. J., Danaher, M., Nkwonta, C. G., Richards, K., Cummins, E., Hogan, S. A., & O'Callaghan, T. F. (2020). Urease and nitrification inhibitors-As mitigation tools for greenhouse gas emissions in sustainable dairy systems: A review. Sustainability, 12(15), 6018. https://doi.org/10.3390/su12156018
5. Cantarella, H., Otto, R., Soares, J. R., & Silva, A. G. B. (2018). Agronomic efficiency of NBPT as a urease inhibitor: A review. Journal of Advanced Research, 13, 19-27. https://doi.org/10.1016/j.jare.2018.05.008

6. Corrochano-Monsalve, M., González-Murua, C., Bozal-Leorri, A., Lezama, L., & Artetxe, B. (2021). Mechanism of action of nitrification inhibitors based on dimethylpyrazole: A matter of chelation. Science of the Total Environment, 752, 141885. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141885
7. Cowan, N. L., Levy, P., Moring, A., Simmons, I., Bache, C., Stephens, A., Marinheiro, J., Brichet, J., Song, L., Pickard, A., McNeill, C., McDonald, R., Maire, J., Loubet, B., Voylokov, P., Sutton, M., & Skiba, U. (2019). Nitrogen use efficiency and N_2O and NH_3 losses attributed to three fertiliser types applied to an intensively managed silage crop. Biogeosciences, 16, 4731-4745. https://doi.org/10.5194/bg-16-4731-2019
8. Duong M. Vien, Huynh M. T. My, Nguyen H. Giang, Nguyen B. Dang, Tran T. Thanh; Chen Zixian. 2016. The effects of N-butyl-thiophosphoric triamid (NBPT) and dicyadiamide (DCD) on urea-N transformation. Hội thảo Khoa học "Xu hướng sử dụng Phân bón trong Nông nghiệp, định hướng chiến lược NCPT PVCFC", Cà Mau 15/12/2016.
9. Gaihre, Y. K., Singh, U., Bible, W. D., Fugice Jr, J., & Sanabria, J. (2020). Mitigating N_2O and NO emissions from direct-seeded rice with nitrification inhibitor and urea deep placement. Rice science, 27(5), 434-444. https://doi.org/10.1016/j.rsci.2020.03.005.
10. Khương, T. Q., Thông, L. V., Tâm, V. N. M., Thảo, T. T., & Hưng, N. N. (2020). Ảnh hưởng của liều lượng và loại chế phẩm phân đạm đến năng suất lúa và phát thải khí N2O trên đất nhiễm mặn tại huyện Trần Đề, tỉnh Sóc Trăng. Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ, 56, 185-190.
11. Khuong, T. Q., Trinh Thanh Thao and Lam Van Thong 2025. Effect of dosage and type of nitrogenous fertilizer on rice yoeld and N2O emissions on alluvial soil in Tra On district, Vinh Long province. International Conference Proceedings ICPSA 25, Session 3-S3P6, Hue University, Vietnam, 2025, p.80.
12. Liu, G., Yu, H., Zhang, G., Xu, H., & Ma, J. (2016). Combination of wet irrigation and nitrification inhibitor reduced nitrous oxide and methane emissions from a rice cropping system. Environmental Science and Pollution Research, 23(17), 17426-17436. https://doi.org/10.1007/s11356-016-6936-2.
13. Mazzei, L., Musiani, F., & Ciurli, S. (2020). The structure-based reaction mechanism of urease, a nickel dependent enzyme: Tale of a long debate. Journal of Biological Inorganic Chemistry, 25, 829-845. https://doi.org/10.1007/s00775-020-01808-w.
14. Meng, X., Li, Y., Yao, H., Wang, J., Dai, F., Wu, Y., & Cheng, S. (2020). Nitrification and urease inhibitors improve rice nitrogen uptake and prevent denitrification in alkaline paddy soil. Applied Soil Ecology, 154, 103665. https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2020.103665.
15. Nguyễn, V. B. (2013). Nâng cao hiệu quả sử dụng phân bón ở Việt Nam. Hội thảo Quốc gia về nâng cao hiệu quả quản lý và sử dụng phân bón tại Việt Nam. NXB Nông nghiệp Tp. Hồ Chí Minh, 13-42.
16. Qi, Z., Dong, Y., He, M., Wang, M., Li, Y., & Dai, X. (2021). Coated, stabilized enhanced-efficiency nitrogen fertilizers: Preparation and effects on maize growth and nitrogen utilization. Frontiers in Plant Science, 12, Article 792262. https://doi.org/10.3389/fpls.2021.792262.
17. Qian, H., Zhu, X., Huang, S., Linquist, B., Kuzyakov, Y., Wassmann, R., Minamikawa, K., Martinez-Eixarch, M., Yan, X., Zhou, F., Sander, B. O., Zhang, W., Shang, Z., Zou, J., Zheng, X., Li, G., Liu, Z., Wang, S., Ding, Y., van Groenigen, K. J., & Jiang, Y. (2023). Greenhouse gas emissions and mitigation in rice agriculture. Nature Reviews Earth & Environment, 4(10), 716-732. https://doi.org/10.1038/s43017-023-00482-1.

VINACHEM

TẬP ĐOÀN HÓA CHẤT VIỆT NAM

Hội nghị Hoá học toàn quốc

Định hướng hoạt động khoa học, công nghệ, đổi mới sáng tạo và chuyển đổi số giai đoạn 2026-2030 của Tập đoàn Công nghiệp Hoá chất Việt Nam

Hà Nội, ngày 28 tháng 11 năm 2025

PHẦN I:
ĐỊNH HƯỚNG HOẠT ĐỘNG KHOA HỌC, CÔNG NGHỆ, ĐỔI MỚI SÁNG TẠO VÀ CHUYỂN ĐỔI SỐ GIAI ĐOẠN 2026-2030

Định hướng Chiến lược Phát triển KHCN, ĐMST và CĐS

- ✓ Khoa học công nghệ, đổi mới sáng tạo và chuyển đổi số là nền tảng chủ yếu cho tăng năng suất, chất lượng và phát triển bền vững.
- ✓ Phát triển KHCN gắn chặt với chiến lược sản xuất kinh doanh, hướng tới mô hình "Doanh nghiệp KHCN – Sản xuất thông minh – Số hóa toàn diện".
- ✓ Đổi mới công nghệ theo hướng xanh, sạch, tuần hoàn và tiết kiệm năng lượng.
- ✓ Đẩy mạnh ứng dụng công nghệ số, trí tuệ nhân tạo (AI), dữ liệu lớn (Big Data) trong toàn chuỗi giá trị.
- ✓ Tăng cường tự chủ công nghệ, nội địa hóa thiết bị, vật tư, phụ gia, nguyên liệu.
- ✓ Hội nhập quốc tế sâu rộng, tranh thủ hợp tác công nghệ cao và chuyển giao tri thức.

VINACHEM

VINACHEM

Tầm nhìn và Mục tiêu đến năm 2030

Xây dựng Tập đoàn Hóa chất Việt Nam trở thành tập đoàn công nghiệp hiện đại, bền vững, thân thiện môi trường, dựa trên 3 trụ cột:

Đổi mới sáng tạo
Chủ động công nghệ, phát triển sản phẩm giá trị cao.

Chuyển đổi số toàn diện
Tự động hóa, thông minh hóa sản xuất và quản trị.

Phát triển xanh và kinh tế tuần hoàn
Tối ưu năng lượng, giảm phát thải.

Mục tiêu Định lượng đến năm 2030:

100% Doanh nghiệp trong Tập đoàn ứng dụng hệ thống số hóa quản lý sản xuất và kinh doanh.

100% Quỹ KHCN doanh nghiệp được trích lập và sử dụng hiệu quả.

70% Sản phẩm chủ lực đạt tiêu chuẩn môi trường và năng lượng quốc tế (ISO, EU, RoHS).

30% Doanh nghiệp được công nhận là Doanh nghiệp Khoa học & Công nghệ.

Định hướng phát triển ngành phân bón

Mục tiêu tổng quát: Hiện đại hóa công nghệ, nâng cao chất lượng sản phẩm, phát triển phân bón xanh – thân thiện môi trường.

Nhiệm vụ trọng tâm:

- ✓ Nghiên cứu và sản xuất phân bón thông minh (NPK chậm tan, phân vi sinh, phân tan chậm theo nhu cầu cây trồng).
- ✓ Đầu tư thu hồi CO_2 trong quá trình sản xuất urê, sử dụng làm nguyên liệu sản xuất methanol, DME, soda.
- ✓ Phát triển DAP 64%, DAP vi sinh, phân bón có bổ sung axit humic và vi lượng.
- ✓ Tăng cường tự động hóa, số hóa dây chuyền, giảm phát thải CO_2, tiết kiệm năng lượng.
- ✓ Liên kết với viện, trường để nghiên cứu công nghệ phân bón hữu cơ – khoáng – sinh học.

Đến 2030 sản phẩm phân bón Tập đoàn đạt tiêu chuẩn "xanh – tuần hoàn – tiết kiệm tài nguyên" và chiếm 60% thị phần phân bón trong nước.

VINACHEM

VINACHEM

Định hướng phát triển ngành cao su

Chiến lược phát triển: Tăng tỷ trọng sản phẩm công nghệ cao, mở rộng xuất khẩu, xây dựng thương hiệu quốc tế.

Sản phẩm Công nghệ cao

Hoàn thiện và mở rộng sản xuất lốp radial toàn thép, lốp công trình OTR, lốp đặc chủng cho xe điện (EV).

Cao su Kỹ thuật

Nghiên cứu cao su kỹ thuật (gioăng, phớt, băng tải, cao su chống rung, vật liệu chịu dầu).

Số hóa Quản lý Chất lượng

Ứng dụng AI và dữ liệu lớn trong kiểm tra chất lượng và quản lý vòng đời sản phẩm.

Hợp tác Quốc tế

Tăng cường hợp tác với đối tác Nhật Bản, Hàn Quốc, EU trong thiết kế và thử nghiệm sản phẩm cao su xanh.

Mục tiêu: Đến 2030, doanh thu sản phẩm cao su kỹ thuật chiếm ≥25% tổng doanh thu ngành cao su của Tập đoàn.

Ngành hóa chất cơ bản

Định hướng tổng thể: Tập trung sản xuất hóa chất tinh khiết, hóa chất điện tử, vật liệu mới và hóa chất môi trường.

- ✓ Đầu tư mở rộng sản xuất xút, axit sunfuric, phốt pho vàng, amoniac với công nghệ tiết kiệm năng lượng, giảm phát thải.
- ✓ Phát triển hóa chất tinh khiết phục vụ ngành điện tử, bán dẫn, y tế và thực phẩm.
- ✓ Nghiên cứu sản xuất axit photphoric nhiệt, dung môi hữu cơ, chất tẩy rửa sinh học.
- ✓ Khai thác và chế biến đất hiếm và khoáng sản quý phục vụ sản xuất vật liệu điện tử.
- ✓ Đẩy mạnh ứng dụng công nghệ xử lý nước thải, khí thải, tái chế chất thải rắn hóa học.

Đến 2030: 70% sản phẩm hóa chất cơ bản đạt chuẩn quốc tế (REACH, ISO 14001), hướng tới thị trường xuất khẩu ổn định.

Định hướng phát triển chất tẩy rửa

- ✓ Hiện đại hóa các dây chuyền công nghệ hiện có nhằm đáp ứng đủ nhu cầu về số lượng và chất lượng sản phẩm.
- ✓ Phát triển các sản phẩm chất tẩy rửa mới và các sản phẩm mỹ phẩm sử dụng nguyên liệu, các hoạt chất có nguồn gốc thiên nhiên, thân thiện môi trường, an toàn cho người sử dụng và có giá trị kinh tế cao.
- ✓ Tự động hóa 100% các dây chuyền đóng bao bột giặt.
- ✓ Tập trung đẩy mạnh phát triển vào các sản phẩm chăm sóc cá nhân (dầu gội, sữa tắm, nước hoa, lotion, kem rửa mặt,…), các sản phẩm dòng chăm sóc xe hơi, chế phẩm diệt côn trùng,…

VINACHEM

Lĩnh vực sản xuất pin, ắc quy

Mục tiêu: Xây dựng chuỗi cung ứng năng lượng sạch – công nghệ lưu trữ tiên tiến.

- ✓ Nghiên cứu và sản xuất pin thế hệ mới: Li-ion, Na-ion, pin nhiên liệu rắn.
- ✓ Mở rộng dây chuyền ắc quy kín khí, ắc quy xe điện, pin mặt trời.
- ✓ Ứng dụng công nghệ tái chế pin nhằm thu hồi lithium và kim loại quý.

Kết quả kỳ vọng: Giảm 20% lượng phát thải, tăng 25% năng suất năng lượng đến năm 2030.

Khí công nghiệp (Sovigaz)

- ✓ Đầu tư công nghệ sản xuất khí Hydro xanh từ điện phân nước bằng năng lượng tái tạo.
- ✓ Phát triển sản phẩm khí hiếm, khí đặc biệt (Helium, Argon, N_2 tinh khiết 99,999%).
- ✓ Ứng dụng cảm biến IoT và dữ liệu số trong quản lý tồn kho, vận chuyển, an toàn khí nén.

VINACHEM

VINACHEM

Khai thác và chế biến quặng Apatit

- ✓ Tiếp tục thăm dò, làm giàu quặng nghèo, ứng dụng công nghệ tuyển hiện đại, tuyển nổi đa cấp.
- ✓ Nghiên cứu khai thác hầm lò dưới mức thủy tự nhiên, bảo đảm an toàn và bền vững tài nguyên.
- ✓ Xây dựng hệ thống cơ sở dữ liệu địa chất số hóa về apatit Lào Cai.
- ✓ Tiếp tục nghiên cứu đưa ra hệ thống thuốc tuyển quặng apatit loại 3 mới đáp ứng đòi hỏi của công nghệ và vấn đề chất lượng quặng 3 khai thác biến động theo các khai trường khác nhau.
- ✓ Hoàn thiện công nghệ làm giàu quặng apatit loại II thứ cấp và loại IV để đạt các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật hợp lý, triển khai ứng dụng kết quả nghiên cứu vào sản xuất công nghiệp.

VINACHEM

Thuốc bảo vệ thực vật

- ✓ Nghiên cứu, sản xuất thuốc trừ sâu, trừ bệnh, trừ cỏ sinh học – vi sinh.
- ✓ Nghiên cứu phát triển các sản phẩm thuộc lĩnh vực thuốc sát trùng (cồn iốt, xanh methylen, sát trùng chuồng trại,…) nhằm phát huy và nâng cao giá trị thương hiệu.
- ✓ Thay thế hóa chất độc hại bằng chế phẩm hữu cơ, dễ phân hủy sinh học.
- ✓ Hợp tác quốc tế trong sản xuất hoạt chất mới (pyrethroid, azole, validamycin, bio-fungicide).

Chuyển đổi số Tập đoàn

- Xây dựng hệ thống dữ liệu lớn phục vụ quản trị, nghiên cứu, sản xuất.
- Ứng dụng AI, IoT, Blockchain trong quản lý chuỗi cung ứng, truy xuất nguồn gốc.
- Hoàn thiện hạ tầng số, an toàn thông tin, điện toán đám mây nội bộ.

VINACHEM

PHẦN II: KẾT LUẬN

VINACHEM

GIAI ĐOẠN 2021–2025: CHUYỂN ĐỔI & BỨT PHÁ

- Tăng trưởng mạnh về quy mô, cơ cấu sản phẩm và công nghệ.
- Đổi mới thiết bị, ứng dụng công nghệ số – tự động hóa giúp nâng cao chất lượng, tiết kiệm nguyên liệu.
- Phát triển sản phẩm giá trị cao: hóa chất cho điện tử, bán dẫn, năng lượng tái tạo.
- Cải thiện quản lý an toàn, bảo vệ môi trường, giảm phát thải khí nhà kính.
- Thách thức: công nghệ chưa đồng đều, R&D phân tán, cạnh tranh thấp, áp lực môi trường lớn.

VINACHEM

ĐỊNH HƯỚNG CHIẾN LƯỢC PHÁT TRIỂN GIAI ĐOẠN 2026–2030

- Phát triển nhanh – bền vững – hiện đại, lấy KHCN, ĐMST làm động lực.
- Tập trung R&D và công nghệ tiên tiến: hóa chất tinh khiết, vật liệu mới, hóa chất cho điện tử & năng lượng.
- Đẩy mạnh hóa dược, pin & ắc quy thế hệ mới, phục vụ xe điện và năng lượng sạch.
- Ứng dụng công nghệ số, AI, tự động hóa trong sản xuất & quản lý.
- Tăng cường hợp tác quốc tế, hình thành cụm công nghiệp hóa chất tập trung.

Mục tiêu: Khẳng định vị thế, đóng góp vào công nghiệp hóa – hiện đại hóa, hướng tới kinh tế xanh & tuần hoàn.

Trân trọng cảm ơn!

CÁC NHÀ TÀI TRỢ

Chân thành cảm ơn các Tổ chức đã tài trợ cho Hội nghị Hóa học Toàn quốc lần thứ IX năm 2025.

Các Nhà tài trợ Kim cương

Tập đoàn Hóa chất Việt Nam (Vinachem)

Công ty TNHH Quốc tế UNILEVER Việt Nam

Tập đoàn Công nghiệp - Năng lượng quốc gia Việt Nam (PETROVIETNAM)

Công ty Cổ phần - Tổng Công ty Phân bón Dầu khí Cà Mau (PVCFC)

Nhà tài trợ Vàng

CTCP Tập đoàn Hóa chất Đức Giang

Các Nhà tài trợ Bạc

Công ty Cổ phần Bột giặt LIX

Tổng Công ty Phân bón và Hóa chất dầu khí (Đạm Phú Mỹ)

Công ty CP Supe phốt phát và Hóa chất Lâm Thao

Công ty Cổ phần DAP - VINACHEM

Các Nhà tài trợ Đồng

Công ty Cổ phần phân bón miền Nam

Công ty Cổ phần Hóa chất Cơ bản miền Nam

Công ty TNHH LMS Technologies Việt Nam

Các Nhà tài trợ khác

Công ty TNHH TM DV Kỹ thuật Minh Khang

Công ty Cổ phần Phân đạm và Hóa chất Hà Bắc

Công ty CP Pin ắc quy Miền Nam (PINACO)

Công ty Cổ phần Xà phòng Hà Nội (HASO)

Công ty Cổ phần Hóa chất Việt Trì

TẬP ĐOÀN HÓA CHẤT VIỆT NAM

VINACHEM
Apatite
CÔNG TY TNHH HÓA CHẤT VÀ MUỐI MỎ VIỆT LÀO
VILACHEMSALT
ĐẠM NINH BÌNH
VINACHEM
DAP
LAO CAI
HCB
DAP
NIFERCO
CASUMINA
SRC
DRC
PINACO
HASO
SINCE 1960
VITRICHEM
ĐẠM HÀ BẮC
SOVIGAZ
LIXCO
VIIC
VIPESCO
VINACHIMEX
IRC TIRE
SOUTHCHIMEX
SOFAVI
CECO
GREEN PROCESS FOR INDUSTRY
TPC VINA
CÔNG TY CỔ PHẦN
CẢNG ĐẠM NINH BÌNH

CÔNG TY TNHH QUỐC TẾ UNILEVER VIỆT NAM

PHÂN BÓN CÀ MAU®
HẠT NGỌC MÙA VÀNG

Mùa Vàng THẮNG LỚN 2025

TỔNG GIÁ TRỊ CHƯƠNG TRÌNH HƠN **21 TỶ ĐỒNG**

1.000.000 GIẢI MAY MẮN

1.200 GIẢI NHÌ NHẪN VÀNG 0,5 CHỈ

60 GIẢI NHẤT XE MÁY HONDA BLADE

(Hình ảnh chỉ mang tính chất minh họa)

Quét để tham gia!
https://khuyenmai.pvcfc.com.vn

Áp dụng từ 15/04/2025 đến 28/02/2026

Tìm Mã QRcode DÁN trong bao NPK Cà Mau và tham gia chương trình để có cơ hội nhận nhiều giải thưởng hấp dẫn!

CÔNG TY CỔ PHẦN PHÂN BÓN DẦU KHÍ CÀ MAU
Lô D, khu công nghiệp Phường 1, đường Ngô Quyền, P. 1, TP. Cà Mau, T. Cà Mau, Việt Nam
0290 381 9000 0290 359 0501 www.pvcfc.com.vn
TỔNG ĐÀI CHĂM SÓC KHÁCH HÀNG: 1800 888 606

CÔNG TY CỔ PHẦN - TỔNG CÔNG TY PHÂN BÓN DẦU KHÍ CÀ MAU (PVCFC)

TẬP ĐOÀN CÔNG NGHIỆP - NĂNG LƯỢNG QUỐC GIA VIỆT NAM (PETROVIETNAM)

GIỚI THIỆU VỀ PVN

Tập đoàn Công nghiệp - Năng lượng Quốc gia Việt Nam (Petrovietnam) là một trong những doanh nghiệp nhà nước, với nhiệm vụ quản lý và triển khai các hoạt động dầu khí trên lãnh thổ Việt Nam và đầu tư ra nước ngoài. Quy mô Tập đoàn: Tổng tài sản hợp nhất: 43 tỷ USD; Nguồn vốn chủ sở hữu hợp nhất: 23 tỷ USD; Đội ngũ khoảng 55 nghìn lao động trình độ cao. Hoạt động của P etrovietnam tập trung 5 lĩnh vực cốt lõi (Tìm kiếm, thăm dò, khai thác dầu khí; Công nghiệp Khí; Công nghiệp Điện và năng lượng mới; Công nghiệp Chế biến dầu khí; Dịch vụ chất lượng cao), tổ hợp thành 3 trụ cột chiến lược: Năng lượng là cốt lõi, Công nghiệp là nền tảng, Dịch vụ là mũi nhọn.

Tìm kiếm, thăm dò, khai thác dầu khí

Nhờ các hoạt động tìm kiếm thăm dò và khai thác dầu khí hiệu quả, Việt Nam từ một quốc gia hoàn toàn không có công nghiệp dầu khí đã trở thành nước có trữ lượng dầu mỏ đứng thứ 2 Đông Nam Á, thứ 28 thế giới, có khả năng làm chủ được tất cả các công nghệ tiên tiến nhất.

Công nghiệp Khí

Cơ sở hạ tầng đồng bộ từ khai thác, thu gom vận chuyển, chế biến, đến tồn trữ phân phối khí của Petrovietnam đáp ứng nhu cầu tiêu thụ khí của các nhà máy điện, đạm, khách hàng công nghiệp, giao thông vận tải và sinh hoạt dân dụng. Petrovietnam đang tích cực đầu tư hạ tầng kỹ thuật phục vụ nhập khẩu và tiêu thụ khí tự nhiên hóa lỏng LNG.

Công nghiệp Điện và năng lượng mới

Petrovietnam tự hào là nhà sản xuất điện đứng thứ 2 của Việt Nam và là nhà sản xuất điện khí lớn nhất cả nước với tổng công suất lắp đặt 8253 MW, tương đương 9,1% tổng công suất lắp đặt của hệ thống điện quốc gia, chiếm 9,4 % sản lượng điện quốc gia (năm 2024). Hiện Petrovietnam đang thúc đẩy phát triển các dự án điện hạt nhân, điện gió ngoài khơi.

TẬP ĐOÀN CÔNG NGHIỆP - NĂNG LƯỢNG QUỐC GIA VIỆT NAM (PETROVIETNAM)

Công nghiệp Chế biến dầu khí

Là một trong những lĩnh vực hoạt động chính của Petrovietnam cung cấp các sản phẩm thiết yếu cho nền kinh tế đất nước như xăng dầu, phân bón, hóa chất, hạt nhựa, xơ sợi… Hiện nay, Petrovietnam đang tập trung thu hút đầu tư theo hướng chế biến sâu, nâng cao chất lượng sản phẩm, chủ động đáp ứng tối đa nhu cầu trong nước và hướng đến xuất khẩu

Dịch vụ chất lượng cao

Đóng vai trò quan trọng trong toàn bộ hoạt động của ngành công nghiệp dầu khí Việt Nam với mục tiêu làm chủ thị trường trong nước và vươn ra quốc tế, Petrovietnam đã xây dựng và phát triển lĩnh vực dịch vụ kỹ thuật dầu khí đồng bộ với các loại hình như: thiết kế, đóng mới, bảo dưỡng, sửa chữa giàn khoan và các phương tiện nổi; dịch vụ khoan; vận hành, bảo dưỡng các nhà máy, công trình dầu khí…

Năm 2025, đánh dấu mốc son 50 năm xây dựng và phát triển của Petrovietnam với hành trình đặc biệt từ những ngày đầu gian khó "đi tìm lửa", Petrovietnam đã trưởng thành vượt bậc, trở thành Tập đoàn kinh tế nhà nước đóng vai trò chủ lực, trụ cột của nền kinh tế, là công cụ điều tiết kinh tế vĩ mô của Chính phủ.

Với sứ mệnh **"5 An"** (An ninh năng lượng quốc gia, An ninh kinh tế, An ninh lương thực, An ninh quốc phòng An sinh xã hội), Petrovietnam đã khẳng định uy tín, vị thế của một Tập đoàn kinh tế hàng đầu đất nước với thành tựu **"5 Nhất"**: là doanh nghiệp có **quy mô lớn nhất**, với tổng tài sản hợp nhất vượt 1 triệu tỷ đồng, vốn chủ sở hữu hơn 556 nghìn tỷ đồng; **đóng góp ngân sách cao nhất** bình quân 160 nghìn tỷ đồng/năm; **lợi nhuận cao nhất** bình quân 2,2 tỷ USD/năm; là doanh nghiệp **duy nhất đạt và đạt nhiều giải thưởng cao quý về khoa học - công nghệ**, trong đó có 6 giải thưởng Hồ Chí Minh và 4 giải thưởng Nhà nước, cùng hàng chục sáng chế quốc tế uy tín; **đạt mức cao nhất trong hoạt động an sinh xã hội**, chỉ riêng giai đoạn 2020-2025 đã dành hơn 5,13 nghìn tỷ đồng cho các chương trình cộng đồng.

Kết luận số 76-KL/TW của Bộ Chính trị, đã định hướng cho sự phát triển mới của ngành Dầu khí và Petrovietnam trong bối cảnh mới theo một chiến lược kép: "tối ưu hóa nguồn năng lượng dầu khí, phát triển bền vững các nguồn năng lượng mới". Theo đó, **Mục tiêu đến 2030,** Petrovietnam là một trong 500 doanh nghiệp lớn nhất thế giới (Fortune Global 500); **Tầm nhìn đến 2050,** Petrovietnam sẽ trở thành Tập đoàn công nghiệp - năng lượng tích hợp xanh - số - thông minh, tiên phong trong chuyển dịch năng lượng, lấy khoa học công nghệ, đổi mới sáng tạo và chuyển đổi số làm đòn bẩy đột phá; đồng thời hoàn thiện quản trị theo chuẩn mực quốc tế gắn với phát triển bền vững, nằm trong nhóm các tập đoàn hàng đầu khu vực, lấy khát vọng vươn lên của dân tộc làm mục tiêu, để trở thành biểu tượng và khẳng định tầm vóc quốc gia trên bản đồ năng lượng toàn cầu.

CÔNG TY CỔ PHẦN TẬP ĐOÀN HÓA CHẤT ĐỨC GIANG

TẬP ĐOÀN HÓA CHẤT ĐỨC GIANG

Trải qua hơn 62 năm hình thành và phát triển (từ 1963), Tập đoàn Hóa chất Đức Giang (DGC) đã vươn mình trở thành một trong những doanh nghiệp hóa chất hàng đầu Việt Nam, cung cấp giải pháp hóa chất đa dạng cho nông nghiệp, công nghiệp và đời sống. DGC sở hữu hệ thống quản lý chất lượng ISO 9001:2015, đội ngũ hơn 4.000 nhân sự giàu chuyên môn cùng năng lực vận hành mạnh với chuỗi nhà máy hiện đại trải dài trên cả nước.

DGC liên tục tăng trưởng ấn tượng với đỉnh cao doanh thu gần 15.000 tỷ đồng năm 2022, đóng góp hơn 1.000 tỷ đồng vào ngân sách Nhà nước và nhận nhiều giải thưởng quốc gia & quốc tế uy tín, nhiều lần nằm trong Top các công ty đại chúng uy tín & hiệu quả, Top thương hiệu dẫn đầu do Forbes vinh danh. Sản phẩm của Tập đoàn có mặt rộng khắp trong nước và xuất khẩu ra thị trường quốc tế, đáp ứng tiêu chuẩn khắt khe cho phòng thí nghiệm, viện nghiên cứu, nhà máy sản xuất và người tiêu dùng.

Danh mục sản phẩm chủ lực & năng lực sản xuất:

- Axit photphoric thực phẩm: 30.000 tấn/năm
- Phốt pho vàng: 40.000 tấn/năm
- Chiết xuất axit photphoric: 160.000 tấn/năm
- Phân bón các loại: 100.000 tấn/năm
- Bột giặt & chất tẩy rửa: 40.000 tấn/năm

– LAS: 8.000 tấn/năm – SLES: 7.000 tấn/năm

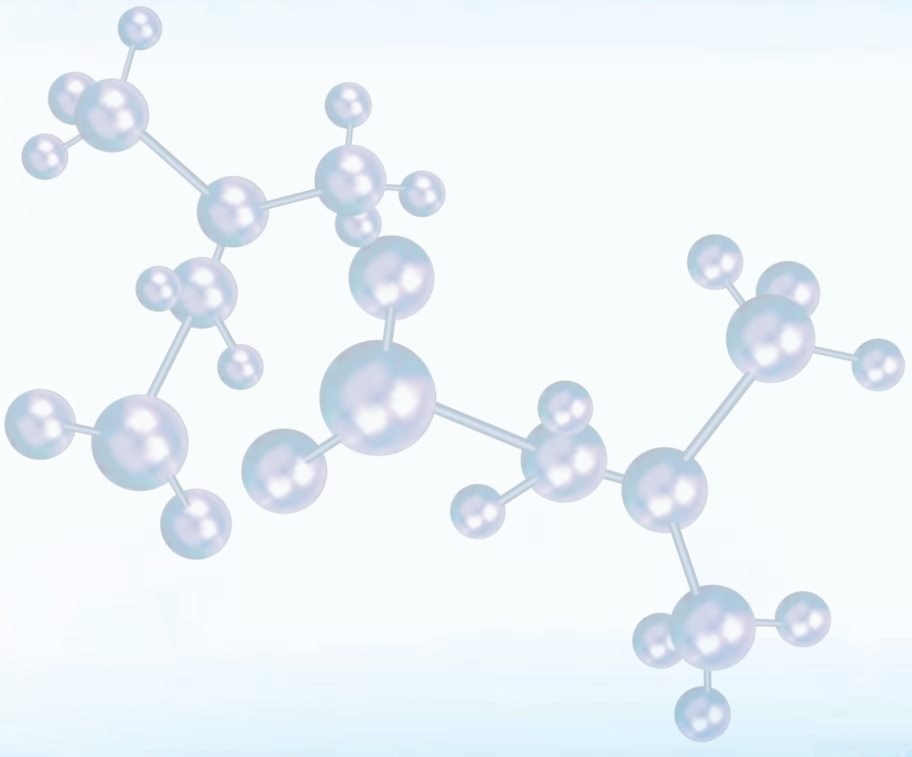
- Phụ gia thực phẩm (DCP & MCP): 60.000 tấn/năm
- Cồn công nghiệp Đức Giang (Đắk Nông): 54.000 tấn/năm
- Pin Ắc quy Tia Sáng: 300.000 kWh/năm
- Cùng nhiều chủng loại hóa chất tinh khiết và sản phẩm khác

Với tầm nhìn trở thành Tập đoàn Hóa chất hàng đầu khu vực, phát triển theo hướng xanh – bền vững – tuần hoàn năng lượng, DGC kiên định giá trị UY TÍN trong mọi hoạt động; không ngừng đổi mới, sáng tạo, góp phần nâng cao vị thế ngành hóa chất Việt Nam trên bản đồ thế giới.

www.ducgiangchem.vn
18/44 Đức Giang, Việt Hưng , Hà Nội
(0243) 827 1620
facebook.com/ducgiangchemicals

CÔNG TY CP SUPE PHỐT PHÁT VÀ HÓA CHẤT LÂM THAO

CTY CP VINACHEM - DAP



ISBN: 978-604-357-457-9

SÁCH KHÔNG BÁN